

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53792

(P2002-53792A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 129/04		C 0 9 D 129/04	2 H 0 4 2
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	G 2 K 0 0 9
B 3 2 B 27/30	1 0 2	B 3 2 B 27/30	1 0 2 4 D 0 7 5
31/00		31/00	4 F 1 0 0
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全 27 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-239605 (P2000-239605)	(71) 出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年8月8日 (2000.8.8)	(72) 発明者	桁山 正吉 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	久田 啓介 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 吸水性コーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】耐傷性と、清掃性、防曇性能、良好な外観を備えるとともに、被膜表面が曇るまでの時間が遅くなる防曇性能や、汚れの付きにくい防汚性、水滴の付かない防露性、をそれぞれ備えた複合材料を提供することを目的とする。

【解決手段】ジルコニウム化合物の中のジルコニルキレートまたは、ジルコニアとビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーの組成比を最適の比にする事で、耐傷性や清掃性が高く、耐アルカリ性能や、耐酸性、防曇性能、外観等の良好な部材を作成することができた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 それが適用される部材の表面を吸湿化する組成物であって、(a) ジルコニウム化合物と、  
(b) ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーと、  
(c) 溶媒とを少なくとも含み、かつ (a) のモル濃度 [a] と (b) の中に存在するビニルアルコールユニットのモル濃度 [b 1] との比である [a] / [b 1] が 0.2 ~ 0.4 の範囲にあり、(a) ジルコニウム化合物にジルコニルキレートおよび／又は  $ZrO_2$  を少なくとも含んでなる、組成物。

【請求項 2】 前記 [a] / [b 1] が 0.25 ~ 0.32 の範囲にある、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 前記溶媒が水含有有機溶媒である、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 前記ジルコニルキレートが、オキシ硝酸ジルコニルである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】 前記ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーが少なくともポリビニルアルコールを含有してなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】 前記ポリビニルアルコールのけん化度が、98%以上である請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】 前記組成物の pH が 2.5 以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】 前記  $ZrO_2$  を、ジルコニルキレートから生成する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】 前記  $ZrO_2$  を、ジルコニルキレートから生成する際、触媒をさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】 前記触媒が、アンモニアおよび／又は過酸化水素である、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】 前記  $ZrO_2$  を、ジルコニルキレートから生成する際、前記ジルコニルキレートに、イットリウム塩および／又はマグネシウム塩をさらに含んでなる、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】 オキシ酢酸ジルコニウムをさらに含んでなる、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】 前記  $ZrO_2$  を、ジルコニルキレートから生成する際、前記ジルコニルキレートに、オキシ酢酸ジルコニウムをさらに含んでなる、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】 前記組成物中に、平均粒子径 0.5 ~ 40 nm の  $ZrO_2$  を持つことを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】 前記組成物に、さらに、微粒子状無機酸化物を混入することを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 16】 前記無機酸化物が、シリカである請求項 15 に記載の組成物。

【請求項 17】 前記組成物に、さらに、ホルムアルデヒドを混入することを特徴とする請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 18】 それが適用された部材の表面に防曇性を付与するものである、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 19】 それが適用された部材の表面において、その表面に付着した湿分の凝縮水および／または水滴が被膜の表面に吸水可能にし、それによって該被膜によって該表面が湿分の凝縮水および／または水滴によって曇りまたは翳ることが防止される、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 20】 それが適用された部材の表面に防露性を付与するものである、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 21】 請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の組成物の調製方法であって、前記組成物を混合する際、前記 (a) ジルコニウム化合物を、前記 (c) 溶媒に希釈し、その溶液の pH を 2.5 以上にした後、前記  $ZrO_2$  を生成する、または、前記 (b) と混合する、組成物の調製方法。

【請求項 22】 吸湿化表面を備えた部材の製造方法であって、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬化させることを含んでなる、製造方法。

【請求項 23】 請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の組成物を部材表面に適用する前に、部材の表面をあらかじめ洗浄剤で洗浄することを含んでなる、請求項 22 に記載の製造方法。

【請求項 24】 前記洗浄剤が、セリア含有液である、請求項 23 に記載の製造方法。

【請求項 25】 請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の組成物を部材表面に適用する前に、部材の表面をあらかじめ親水化することを含んでなる、請求項 22 に記載の製造方法。

【請求項 26】 前記親水化がコロナ放電表面処理である、請求項 25 に記載の製造方法。

【請求項 27】 前記部材が透明であり、得られた吸湿化表面も透明である、請求項 22 に記載の製造方法

【請求項 28】 請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬化させる際、前記組成物の部材表面への塗布方法としてカーテンコーティングをすることを含んでなる、請求項 22 に記載の製造方法。

【請求項 29】 請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬化させる操作において、1 コート 2 ベイク法で行う事を含んでなる、請求項 22 に記載の製造方法。

【請求項 30】 請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬

化させる際、熱源を、該組成物を塗布する部材面の裏面に置くことを含んでなる、請求項 2 2 に記載の製造方法。

【請求項 3 1】 前記熱源が、近赤外線ランプである請求項 3 0 に記載の製造方法。

【請求項 3 2】 請求項 1 ～ 2 0 のいずれか一項に記載の組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬化させた後、該組成物の浸水を含んでなる、請求項 2 2 に記載の製造方法。

【請求項 3 3】 前記浸水が、蒸気洗浄である請求項 3 2 に記載の製造方法。

【請求項 3 4】 請求項 2 2 ～ 3 3 のいずれか一項に記載の方法によって得られた、その表面が吸湿化された部材。

【請求項 3 5】 前記部材が鏡である、請求項 3 4 に記載の部材。

【請求項 3 6】 前記部材が透明板状部材である、請求項 3 4 に記載の部材。

【請求項 3 7】 前記部材が透明レンズである、請求項 3 4 に記載の部材。

【請求項 3 8】 前記部材が透明フィルムである、請求項 3 4 に記載の部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主として水周りで使用される吸湿性を有する吸水性コーティング組成物及び部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 水廻り空間で使われる鏡に関して、例えば、洗面所に置かれる鏡は、給湯の湯気が表面に付着して曇り易く、反射像の可視性を失うことはしばしば経験されることである。これを解決するため、吸水性のコーティング組成物を鏡表面に被覆し、吸湿性のある被膜をもたせることで防曇性能を発現する方法が考えられ、その組成物に関する特開平9-113704のような特許が現在公開されている。ここでいう吸湿性または、吸湿化とは、例えば、鏡表面に給湯の湯気や湿分の凝縮水または水滴が付着しても、そのコーティング組成物にそれらが吸収されて、その表面に残らないようにすることで、その鏡表面が、湿分の凝縮水または水滴によって曇りまたは翳ることが防止される機能のことをいう。ところで、前記特許は、例えば、吸水性ポリマーの一つであるポリアクリル酸と、無機アルコキシドを、加水分解・重縮合して形成されるOH基を有するポリマーとを、おのおの含有するコーティング組成物について明記したものであり、それに、さらにN,N-ジメチルベンジルアミンのような触媒を含有することも明記している。これにより作成された被膜は、吸湿性能はもとより吸湿被膜が水分で飽和した場合でも被膜が融けたり、剥れ易くなるような不具合が生じにくい耐水性も備えた被膜になる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような吸湿性のあるコーティング組成物でコーティングされた鏡は、鏡表面の清掃性の低下を招くといった問題を生じる。ここで言う清掃性の低下とは、例えば湯気等にさらされて鏡表面が曇った場合、その曇りをとるためにタオル等の布で表面を拭く行為が一般的に行われるが、コーティング組成物の被膜でそれを行うと、タオルの繊維が被膜内に残ったり、被膜が傷ついたりといった問題が生じる可能性がある。このようなタオル等による鏡表面等の清掃がし難くなった事を言う。逆に、被膜の無い普通の鏡のようなタオル等で拭き易い表面状態の事を清掃性が高いという。さらに、前記のような無機アルコキシドを、加水分解・重縮合して形成されるOH基を有するポリマーを使用して得られたコーティング組成物は、気泡をかみ込み易く、泡の入った被膜になり易い傾向がある。そのため、気泡の問題の少ない硝酸ジルコニウムや硫酸ジルコニウムのようなジルコニウム塩水溶液をそのまま吸水性ポリマーと混合し、吸水性コーティング組成物として使用するという方法も考えられるが、清掃性がよくなるまでジルコニウム塩水溶液の添加量を上げて吸水性ポリマーと混合しようすると、被膜が着色するという問題が発生し、実用化に至っていない。また、比較的変色の心配のないオキシ塩化ジルコニウムを使用して吸水性コーティング組成物を作成する方法も考えられるが、このコーティング組成物は、コーティングマシンの配管を腐食し易い欠点があり、量産に向いていない。その他、米国特許4, 127, 682号のような特許のように、硝酸ジルコニウムをそのまま吸水性ポリマーと混合する際、その硝酸ジルコニウムの量を変色しない程度の量に抑え、その不足分をバインダーであるホルムアルデヒドを添加する事で補い、耐水性のある防曇被膜を得る試みが行われたが、この方法は、吸水性ポリマーの防曇性能を極端に奪う結果となり、防曇性能の不十分な被膜しか得られない問題がある。その上、これらの被膜の鉛筆硬度は、2H前後しかなく、人の爪により傷つく可能性が高く、耐傷性を必要とする鏡用の吸湿防曇被膜としては向いていない欠点がある。

【0004】 そこで、本発明では、この吸湿性のある被膜に、十分な吸湿性と耐水性を持たせ、清掃性ど、鏡または透明材料の被膜として十分な外観と耐傷性を備え、とともに、被膜表面が曇るまでの防曇時間が使用用途に対して十分な長さを持つ最適な防曇性能や、汚れの付きにくい防汚性、水滴の付かない防露性をそれぞれ備えた部材を提供することを目的とする。

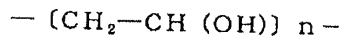
【0005】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するためになされた請求項1記載の発明では、それが適用される部材の表面を吸湿化する組成物であって、ジルコニウム化合物と、ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマー

と、溶媒とを少なくとも含み、かつ (a) のモル濃度 [a] と (b) の中に存在するビニルアルコールユニットのモル濃度 [b 1] との比である [a] / [b 1] が 0.2 ~ 0.4 の範囲にあり、(a) ジルコニウム化合物にジルコニルキレートおよび / 又は  $ZrO_2$  を少なくとも含んでなることを特徴とする。ここで言う (b) ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーとは、ビニルアルコールユニット (下記分子式参照) を 1 つ以上含み、かつ酢酸ビニルのような他のモノマーと共重合して得られたポリマーの事を言う。また、ここで言う (a) のモル濃度 [a] とは、前記組成物中のジルコニウム化合物の重量を、そのジルコニウム化合物の分子量で割って得られた該組成物中のモル濃度の事であり、(b) の中に存在するビニルアルコールユニットのモル濃度 [b 1] とは、前記組成物中のビニルアルコールのみの重量を、そのビニルアルコールユニットの分子量で割って得られた該組成物中のモル濃度の事である。そして、この [a] を [b 1] で割って得られた値が [a] / [b 1] である。

【0006】

【化1】



n : 重合度、分子量 : 44.05

【0007】本発明においては、ジルコニウム化合物と、前記吸水性有機ポリマーと、溶媒とを組み合わせる組成物を得るとともに、[a] / [b 1] が 0.2 ~ 0.4 の範囲にあり、(a) ジルコニウム化合物にジルコニルキレートおよび / 又は  $ZrO_2$  を少なくとも含んでなる事により、それをコーティングして得られた被膜は、[a] / [b 1] を 0.2 以下にして得られた組成物と比べて、耐水性や清掃性、耐傷性の面において、かなり良好な結果が得られただけでなく、前記無機アルコキシド由来の OH 基を有するポリマーを、ジルコニウム化合物のかわりに使用して得られた特開平 9-113704 のような特許に記載された組成物と比べても、特に清掃性の面で向上する特徴がある。また、[a] / [b 1] を 0.4 以上にして得られた組成物と比べても、被膜強度と、被膜変色の面で向上している。さらに、該コーティング組成物は、特に前記無機アルコキシド由来の OH 基を有するポリマーを、ジルコニウム化合物のかわりに使用して得られた組成物と比べて、コーティング剤中への気泡の混入が生じにくくなるため、それをコーティングして得られた被膜の外観を損なう可能性が少ない特徴もある。

【0008】前記課題を解決するためになされた請求項 2 記載の発明では、それが適用される部材の表面を吸湿化する組成物であって、ジルコニウム化合物と、ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーと、溶媒とを少なくとも含み、かつ前記 [a] / [b 1] が 0.25 ~ 0.32 の範囲にある事を特徴とする。

【0009】本発明においては、ジルコニウム化合物と、ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーと、溶媒とを組み合わせる組成物を得るとともに、前記 [a] / [b 1] が 0.25 ~ 0.32 の範囲にあるようにし、(a) ジルコニウム化合物にジルコニルキレートおよび / 又は  $ZrO_2$  を少なくとも含むようにした事により、それをコーティングして得られた被膜は、前記 [a] / [b 1] が 0.25 以下又は、0.32 以上にして得られた組成物や、前記無機アルコキシド由来の OH 基を有するポリマーを、ジルコニウム化合物のかわりに使用して得られた組成物と比べて、耐水性や清掃性の面においてかなり良好な結果が得られただけでなく、被膜強度もかなり向上するため、耐傷性も良くなる特徴がある。また、前記無機アルコキシド由来の OH 基を有するポリマーによって得られたコーティング組成物と比べて、該組成物は、コーティング剤中への気泡の混入がしにくくなり、該コーティング組成物の製膜において、気泡により被膜の外観を損なう事が少ない特徴がある。

【0010】前記課題を解決するためになされた請求項 3 記載の発明では、前記溶媒が水含有有機溶媒である、請求項 1 または 2 に記載の組成物である事を特徴とする。本発明においては、溶媒が水含有有機溶媒であることにより、水または、有機溶媒のみの場合に比べて、粘度の変化も少なく、気泡も入りにくいコーティング液ができる。そのため、前記組成物を部材にコーティングする場合、その被膜内に気泡が入るといった外観に対する弊害が生じにくくなり、外観を良好な状態に保つという面で特に高い効果がある。この効果は、コーティング液をカーテンコーターのような量産用のコーティングマシンに投入してコーティングを行う場合顕著に表れる。

【0011】前記課題を解決するためになされた請求項 4 記載の発明では、前記ジルコニルキレートがオキシ硝酸ジルコニルであることを特徴とする。本発明においては、前記ジルコニルキレートがオキシ硝酸ジルコニルであることにより、オキシ塩化ジルコニウムとくらべて、金属の腐食といった不具合がなく、コーティングマシンの配管への影響が少ないため、量産機械の耐久性の向上という効果が得られる。

【0012】前記課題を解決するためになされた請求項 5 記載の発明では、前記ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーが少なくともポリビニルアルコールを含有してなることを特徴とする。本発明においては、前記ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーを、ポリビニルアルコールにしたことにより、他の吸水性有機ポリマーであるポリアクリル酸に比べて、耐水性能が特に高い効果がある。ここで言う耐水性とは、水などの液体が吸湿被膜に接触し、その被膜に吸収されても被膜強度が低下しない被膜の性能を言う。例えば、ポリビニルアルコールをコートした鏡を水中に 1 分以上保持し、そこから出した後その被膜表面を手で触った場合、被膜がはがれ易く



なるという現象が見られる。それに対してポリビニルアルコールと、前記ジルコニウム化合物とを組み合わせ作成された被膜は、先ほどのような評価をしても、その被膜表面が剥れにくく、被膜強度の強い被膜が得られる。このように水分を吸収した状態でも、被膜の被膜強度が低下しない事を被膜の耐水性が向上したと言う。さらに、清掃性の面でも高い効果がある。

【0013】前記課題を解決するためになされた請求項6記載の発明では、ポリビニルアルコールのけん化度が、98%以上である事を特徴とする。本発明においては、ポリビニルアルコールのけん化度を98%以上にする事により、前記ジルコニウムキレートとしてオキシ硝酸ジルコニウムやオキシ硫酸ジルコニウムのような被膜の変色を生じ易い素材を使用した場合でも、けん化度90%のようなポリビニルアルコールを使用した場合と比べて、被膜の変色が生じにくく、被膜の透明性が損なわれない効果がある。

【0014】前記課題を解決するためになされた請求項7記載の発明では、前記組成物のpHが2.5以上である事を特徴とする。本発明においては、前記組成物のpHを2.5以上にする事により、それ以外の場合に比べて、それにより得られる被膜の変色が生じにくく、被膜の透明性が損なわれる事が少ない効果と被膜強度が向上する効果が得られる。この効果はオキシ硝酸ジルコニウムやオキシ硫酸ジルコニウムのような被膜の変色がしやすい素材に顕著に表れる。

【0015】前記課題を解決するためになされた請求項8記載の発明では、前記 $ZrO_2$ を、ジルコニルキレートから生成する事を特徴とする。本発明においては、前記 $ZrO_2$ を、ジルコニルキレートより生成する事により、前記組成物の粘度を保存や量産コーティングに適した粘度に調整する事が可能となる事を特徴とする。前記 $ZrO_2$ を調製する方法としては、水溶液から得られるものが適しており、その方法としては、ジルコニルキレート及びジルコニウムアルコキシド等の加水分解によって得られるものが、主なものである。この2つのうち後者は、加水分解の際、重合反応も同時に進んでしまい、凝集し易く扱いにくい短所がある。そのため、前者のジルコニルキレートの加水分解によって得られるものが扱い易く、該組成物においてこれを使用して作成しても凝集の心配がない透明な溶液が得られる長所がある。また、ジルコニルキレートの加水分解の方法としては、加熱や加圧、触媒の添加といった色々な方法があり、どれも好適に用いられるが、前記組成物においては、100℃近辺の温度でその水溶液の加熱処理を行う事が最も好ましい方法である。この方法は、特にオキシ硝酸ジルコニウムやオキシ硫酸ジルコニウムを使用した場合有効である。なぜならば、前記組成物のpHを例えばpH2.5のような被膜の変色が起こり難いpHに調整した場合でも、加熱処理しない場合や、他の方法と比べて、それに伴う液の粘度

の急激な上昇を少なくする事ができるためである。ところで、被膜の変色は、ジルコニウムまたは、 $ZrO_2$ の溶液のpHが低ければ低いほど顕著になる事からわかる通り、硝酸によるビニルアルコールの酸化が原因であると見られる。そのため、この原因である硝酸または、硝酸イオンを取り除いてやれば、被膜の変色が少なくなると考えられる。そこで、この硝酸イオンを除去するために、陰イオン交感樹脂等を用いて除去する方法が考えられるが、あまり除去しすぎて水溶液のpHを上げてしまうと、粘度の急激な上昇を招く事になる。しかし、一度加熱してから除去した場合、該組成物のpHをpH4に調整したとしても該組成物の急激な粘度上昇が少なくなるため、安定した液粘度に保持できる効果がある。その上、この液の粘度は、加熱時間や、加熱温度によって異なるため、その条件をうまくコントロールする事により、該組成物の粘度コントロールも容易になる。このように、前記 $ZrO_2$ を、ジルコニルキレートの加熱処理により生成する方法は、該組成物の液の粘度コントロールをする上で、有効な方法となる。

【0016】前記課題を解決するためになされた請求項9記載の発明では、前記 $ZrO_2$ を、ジルコニルキレートより生成する際、触媒をさらに含む事を特徴とする。本発明においては、前記 $ZrO_2$ を、ジルコニルキレートから生成する際、触媒をさらに含む事により、前者の清掃性が低下する事なく、防曇性能が向上する効果が得られる。

【0017】前記課題を解決するためになされた請求項10記載の発明では、前記触媒が、アンモニアおよび／又は過酸化水素である事を特徴とする。本発明においては、アンモニアおよび／又は過酸化水素を触媒にした場合、他の触媒に比べて清掃性が低下する事なく、吸湿性がかかなり高く維持できる被膜が得られる。

【0018】前記課題を解決するためになされた請求項11記載の発明では、前記 $ZrO_2$ を、ジルコニルキレートから生成する際、前記ジルコニルキレートに、イットリウム塩および／又はマグネシウム塩をさらに含んでなる事を特徴とする。本発明においては、前記 $ZrO_2$ を、ジルコニルキレートから生成する際、前記ジルコニルキレートに、イットリウム塩および／又はマグネシウム塩をさらに含むことにより、含まない場合に比べて被膜強度を低下させる事なく、膜厚みを厚くする事ができる。そのため、被膜強度を低下させる事なく防曇性能を向上する効果がある。

【0019】前記課題を解決するためになされた請求項12記載の発明では、オキシ酢酸ジルコニウムをさらに含んでなる事を特徴とする。本発明においては、前記組成物にオキシ酢酸ジルコニウムをさらに含むことにより、組成物であるコーティング液の粘度を0.1Pa・s前後の低粘度に保持し、液の安定化をはかれる効果がある。コーティング液の組成によっては、粘度が短時間

で著しく上昇し、液作成後1時間の放置で $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度に上昇し、基材にコーティングできない場合がある。オキシ酢酸ジルコニウムはこのような問題を防ぐ効果がある。

【0020】前記課題を解決するためになされた請求項13記載の発明では、前記 $\text{ZrO}_2$ を、ジルコニルキレートから生成する際、前記ジルコニルキレートに、オキシ酢酸ジルコニウムをさらに含んでなることを特徴とする。本発明においては、前記 $\text{ZrO}_2$ を、ジルコニルキレートから生成する際、前記ジルコニルキレートに、オキシ酢酸ジルコニウムをさらに含んで生成することにより、組成物であるコーティング液の粘度を $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 前後の低粘度に保持し、液の安定化をはかれる効果がある。前記請求項12のようなオキシ酢酸ジルコニウムの添加は、粘度を低下させて安定化させるのには効果があるが、入れすぎると該組成物の溶液中に気泡を巻き込み易くなる短所がある。そのため、前記オキシ酢酸ジルコニウムの添加には限界がある。しかし、前記のような方法でオキシ酢酸ジルコニウムを添加して使用する場合、溶液中に気泡を巻き込むことなく、液の粘度を安定化する事ができる。

【0021】前記課題を解決するためになされた請求項14記載の発明では、前記組成物中に、平均粒子径 $0.5\sim40\text{ nm}$ の $\text{ZrO}_2$ を持つことを特徴とする。本発明においては、前記組成物に平均粒子径 $0.5\sim40\text{ nm}$ の $\text{ZrO}_2$ を持つことにより、該組成物により得られた被膜の透明性を良好なものにすると同時に、被膜が白濁する現象を防止する事ができる。この事をさらに詳しく言うと、平均粒子径 $40\text{ nm}$ 以上の $\text{ZrO}_2$ を使用する場合、被膜が白濁する現象が見られるが、それ以下の $\text{ZrO}_2$ を使用した場合、このような問題が発生しない。それと同時に、 $0.5\text{ nm}$ 以上の平均粒子径の $\text{ZrO}_2$ は、それ未満のものに比べて該組成物の粘度の急激な上昇が少なく扱い易い面がある。

【0022】前記課題を解決するためになされた請求項15記載の発明では、前記組成物に、微粒子状無機酸化物を混入することを特徴とする。ここで言う微粒子状無機酸化物とは、微粒子状のシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアといった無機系の酸化物で、好ましくは、 $5\text{ nm}\sim200\text{ nm}$ の範囲の平均粒子径を持つものを言い、代表的なものとして、シリカゾルが上げられる。本発明において、前記組成物に、微粒子状無機酸化物を混入すると、前記ジルコニウム化合物の該組成物中の組成比である $[a]/[b]$ の値を下げることで、特にオキシ酢酸ジルコニウムやオキシ硫酸ジルコニウムを使用した場合において、被膜の変色を少なくすることができる。そして、それによって生じる被膜の耐水性等の低下現象も、変色の心配のない該無機酸化物をバインダーとして使用することにより防止できる。これらのことより、この方法を用いることで、耐傷性言い換え

れば被膜強度や清掃性の良好な状態を保ちながら変色の少ない被膜を得る事が可能となる。

【0023】前記課題を解決するためになされた請求項16記載の発明では、前記組成物に、 $5\text{ nm}\sim200\text{ nm}$ の範囲の平均粒子径を持つ微粒子状シリカを混入することを特徴とする。本発明において、前記組成物に、 $5\text{ nm}\sim200\text{ nm}$ の範囲の平均粒子径を持つ微粒子状シリカを混入することは、他の微粒子状無機酸化物であるアルミナゾル等使用の場合に比べて、オキシ酢酸ジルコニウムやオキシ硫酸ジルコニウムを使用した場合において、耐傷性や清掃性の良好な状態を保ちながら変色の少ない被膜が得られる。

【0024】前記課題を解決するためになされた請求項17記載の発明では、前記組成物に、さらに、ホルムアルデヒドを混入することを特徴とする。本発明において、前記組成物に、さらに、ホルムアルデヒドを混入することによって、前記のようにしない場合に比べて、耐アルカリ性能の向上した被膜が得られる。

【0025】前記課題を解決するためになされた請求項18記載の発明では、前記組成物が適用された部材の表面に、防曇性を付与することを特徴とする。ここでいう防曇性とは、例えば鏡の場合、湯気のような微小な水滴が鏡の表面に付着すると、その水滴による凹凸が鏡表面に発生し、差し込む光を乱反射させ、鏡上に写る反射像の可視性を奪う結果となるが、前記組成物を部材の表面に適用する事により、鏡表面の曇りを防ぎ、反射像の可視性を保持することができることをいう。

【0026】前記課題を解決するためになされた請求項19記載の発明では、前記組成物が適用された部材の表面において、その表面に付着した湿分の凝縮水および/または水滴が被膜の表面に吸水可能にし、それによって該被膜によって該表面が湿分の凝縮水および/または水滴によって曇りまたは翳ることが防止されることを特徴とする。本発明において、例えば鏡のような基材表面を前記組成物で被覆することにより、湯気のような微小な湿分が鏡の膜表面に接すると、湿分の凝縮水および/または水滴が、膜表面で結露することなく、表面層を形成する吸水性コーティング組成物中の吸水性有機ポリマーに到達して吸収されるため、曇りまたは翳りを防ぎ、反射像の可視性を保持することができる。

【0027】前記課題を解決するためになされた請求項20記載の発明では、前記組成物が適用された部材の表面において、それが適用された部材の表面に防露性を付与するものであることを特徴とする。ここで言う防露性とは、次のような現象に対して、基材の表面層に、これを防ぐ機能を備えることである。その現象とは、湯気のような微小な水滴が部材の表面に接すると、空気中と表面層との温度差の違いにより急激に冷やされて水滴が結露し、視覚的に見極められる大きさの水滴になり、それが基材表面層につく現象である。本発明において、基材

表面を、前記組成物で被覆することにより、前記のような防露性を備えることができる。この理由として、例えば、鏡のような基材表面を前記組成物で被覆することにより、湯気のような微小な湿分が鏡の膜表面に接すると、湿分の凝縮水および／または水滴が、膜表面で結露させることなく、表面層を形成する吸水性コーティング組成物中の吸水性有機ポリマーに到達して吸収されるためである。

【0028】前記課題を解決するためになされた請求項21記載の発明では、請求項1～20のいずれか一項に記載の組成物の調製方法であって、前記組成物を混合する際、前記(a)ジルコニウム化合物を、前記(c)溶媒に希釈し、その溶液のpHを2.5以上にした後、前記 $ZrO_2$ を生成する事、または、前記(b)と混合することを特徴とする。本発明においては、前記組成物を混合する際、前記(a)ジルコニウム化合物を、前記(c)溶媒に希釈し、その溶液のpHを2.5以上にした後、前記 $ZrO_2$ を生成する事、または、前記(b)と混合することにより、被膜の変色を防ぐだけでなく、被膜強度の高い被膜を作成できる。

【0029】前記課題を解決するためになされた請求項22記載の発明では、部材の表面を吸湿化する方法であって、前記組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬化させることを含んでなる、方法である。本発明においては、前記のような方法を用いることにより、例えば、ガラスやプラスチックといった部材に対して簡単に前記吸水性コーティング組成物を被覆することができる。前記課題を解決するためになされた請求項23記載の発明は、請求項1～21のいずれか一項に記載の組成物を部材表面に適用する前に、部材の表面をあらかじめ洗浄剤で洗浄することを含んでなることを特徴とする。本発明においては、前記のような方法を用いることにより、例えば、ガラスやプラスチックといった部材に対して前記吸水性コーティング組成物を被覆する際、例えば、その溶液に気泡が入るといった問題の発生がなく、外観が部材とほとんど変わらない状態で被覆することができる。これは、洗浄剤で洗浄すると、部材表面の不純物が除去できるだけでなく、その方法によっては、部材表面を研磨することでなめらかにし、接触する液体の接触角を下げて、親水化することができ、気泡がコーティングの際かみ込まないようにするためである。

【0030】前記課題を解決するためになされた請求項24記載の発明は、前記洗浄剤が、セリア含有液であることを特徴とする。本発明においては、前記洗浄剤が、セリア含有液であることにより、セリアの入った液で部材を洗うとき、部材を研磨するような効果があるとともに、それを混合する液として、中性洗剤等を使うことにより、基材表面の油脂分のような不純物の除去ができる。そのため、洗浄した部材は、親水化したきれいな部材表面になり、ぬれ性も良く、吸水性コーティング組成

物をコートしやすい状態になる。その上、部材と被膜の付着性も向上する。

【0031】前記課題を解決するためになされた請求項25記載の発明は、前記組成物を部材表面に適用する前に、部材の表面をあらかじめ親水化することを含んでなることを特徴とする。本発明においては、部材の表面を、あらかじめ水酸化ナトリウム水溶液等によるエッチングをして親水化することにより、部材に前記吸水性コーティング組成物を被覆する際、例えば、その溶液に気泡が入るといった問題の発生がなく、外観が部材とほとんど変わらない状態で被覆することができ、部材との付着性の良い被膜を作成する方法を提供する。

【0032】前記課題を解決するためになされた請求項26記載の発明は、前記親水化がコロナ放電表面処理であることを特徴とする。本発明においては、前記親水化として、コロナ放電表面処理をすることにより、エッチングのような親水化方法より、部材の親水性能が高くなり、きれいな被膜が出来るとともに、付着性の高い被膜が得られる特徴がある。また、セリア磨きによる洗浄と併用することにより、さらにその効果は向上する。

【0033】前記課題を解決するためになされた請求項27記載の発明は、前記部材の製造方法であって、前記部材が透明であり、得られた吸湿化表面も透明であることを特徴とする。本発明においては、前記部材が透明であり、得られた吸湿化表面も透明であることにより、例えば、ガラスへの被覆のような透明性を重んじる部材に対する被覆において外観上問題がないだけでなく、その他プラスチックといったあらゆる種類の部材への適用が可能である。

【0034】前記課題を解決するためになされた請求項28記載の発明は、前記組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬化させる際、前記組成物の部材表面への塗布方法としてカーテンコーティングをすることを特徴とする。本発明においては、前記組成物の部材表面への塗布方法としてカーテンコーティングをすることにより、例えば、1平方メートルもあるような大型鏡への該組成物の被覆において、短時間に、大量のコーティングが可能となる。ここで言うカーテンコーティングとは、コーティング液を貯槽タンクに溜め、ポンプで配管内を循環させて、該コーティング液を細長いスリット状の穴からカーテン状の滝のようにして落として、その下のところに、基材である鏡を専用のコンベヤを使って、ある一定のスピードで通し、該コーティング液をその基材上に一定の量ずつのせていくことでコーティングする技術である。

【0035】前記課題を解決するためになされた請求項29記載の発明は、前記組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬化させる操作において、1コート2ベイク法で行う事を含んでなることを特徴とする。本発明においては、1コート2ベイク法で行うことによ

り、被膜が変色する事なく、防曇性と被膜強度の兼ね備わった被膜が得られる。

【0036】前記課題を解決するためになされた請求項30記載の発明は、前記組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬化させる際、熱源を、該組成物を塗布する部材面の裏面側に置く事を含んでなることを特徴とする。本発明においては、前記熱源を、該組成物を塗布する部材面の裏面側に置く事により、該組成物を塗布する部材面に置いた場合に比べて、被膜が変色する事なく、防曇性と被膜強度の兼ね備わった被膜を、短時間で得られる特徴がある。ここで言う熱源とは、加熱のための熱を照射する源となる装置の事で、電気的に加熱する装置の場合は、例えば、電熱ヒーターの加熱部分や、近赤外線ランプのランプ部分の事を言う。また、ガスにより熱を発生させる装置の場合は、例えば、ガスバーナーのバーナー部分を言う。

【0037】前記課題を解決するためになされた請求項31記載の発明は、前記熱源が、遠赤外線ランプであることを特徴とする。本発明においては、前記熱源を、近赤外線ランプにする事により、電熱ヒーターに比べて、被膜が変色する事なく、防曇性と被膜強度の兼ね備わった被膜を、短時間で得られる。

【0038】前記課題を解決するためになされた請求項32記載の発明は、前記組成物を部材表面に適用し、乾燥または硬化させる際、該組成物を乾燥または硬化させた後、該組成物を浸水する行程を含んでなることを特徴とする。本発明においては、該組成物を浸水する行程を含む事により、防曇性の向上した被膜が得られる。

【0039】前記課題を解決するためになされた請求項33記載の発明は、前記浸水が、蒸気洗浄である請求を特徴とする。本発明においては、前記浸水が、蒸気洗浄である事により、水槽に該組成物の被覆した部材を浸す方法より短時間で防曇性の向上した被膜が得られる。ここで言う蒸気洗浄とは、ボイラーなどにより発生した100℃近い蒸気を被膜に均一になるように当てる事で吸湿被膜を水で飽和させる装置である。この場合、温度の低い水を当てる事でもある程度効果がある。

【0040】前記課題を解決するためになされた請求項34記載の発明は、前記製造方法によって得られた吸湿化された表面をもつ部材であることを特徴とする。本発明においては、前記製造方法によって部材が吸湿化された表面をもつことにより、前記のような防曇性、防露性等を備えた部材を提供することができる。

【0041】前記課題を解決するためになされた請求項35記載の発明は、前記部材が鏡であることを特徴とする。本発明においては、前記部材が鏡であることにより、前記のような防曇性、防露性等を備えた鏡を提供することができる。

【0042】前記課題を解決するためになされた請求項36記載の発明は、前記部材が透明板状部材であること

を特徴とする。本発明においては、前記部材が透明板状部材であることにより、前記のような防曇性、防露性等を備えた透明板状部材を提供することができる。

【0043】前記課題を解決するためになされた請求項37記載の発明は、前記部材が透明レンズであることを特徴とする。本発明においては、前記部材が透明レンズであることにより、前記のような防曇性、防露性等を備えた透明レンズを提供することができる。

【0044】前記課題を解決するためになされた請求項38記載の発明は、前記部材が透明フィルムであることを特徴とする。本発明においては、前記部材が透明フィルムであることにより、前記のような防曇性、防露性等を備えた透明フィルムを提供することができる。

【0045】

【発明の実施の形態】本発明の吸水性コーティング組成物は、ジルコニウム化合物、ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマー、および溶媒を含有することを特徴とする吸水性コーティング組成物である。一般に知られているジルコニウム化合物には、酸化数が特定しにくい  $ZrH_2$ ,  $ZrB$ ,  $ZrC$ ,  $ZrSi_2$ ,  $ZrN$ ,  $ZrP$ ,  $ZrS_2$  等で示される化合物、酸化数が0の  $[Zr\{P(C_6H_5)_3\}(\eta^6\text{-トルエン})_2]$ 、 $[Zr(C_6)_2(\eta^2\text{-}C_6H_6)_2]$ 、酸化数が1の  $ZrCl$ 、酸化数が2の  $ZrX_2$  ( $X=Cl, Br, I$ )、酸化数が3の  $ZrX_3$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ) 等、酸化数が4のジルコニウム化合物であるジルコン  $ZrSiO_4$  や、ハロゲン化ジルコニウムである  $ZrX_4$  ( $X=F, Cl, Br, I$ )、 $ZrO_2$  等のジルコニア、 $ZrOm(OH)_n$  ( $m=4-n$ ,  $4\geq n\geq 0$ の整数) のオキソ酸ジルコニウム、 $M_4ZrO_4$ ,  $M_2ZrO_3$  ( $M=Na, K, 1/2Ca, 1/2Pb$ ) 等のジルコン酸塩、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、 $[ZrF_6]^{2-}$ 、 $[ZrF_8]^{4-}$  等のフッ化ジルコニウムのフルオロ錯体、また、俗にジルコニルキレートと呼ばれる  $ZrO$  で表される+2価の原子団のオキシ塩化ジルコニウム、オキシ塩化水酸化ジルコニウム、オキシ水酸化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ炭酸ジルコニウム、オキシステアリン酸ジルコニウム、オキシオクチル酸ジルコニウム、があり、さらに、加水分解・重縮合反応でポリマーが得られる  $Zr(OCH_3)_4$  のようなジルコニウムアルコキシドなどがある。さらに、ジルコニウム化合物としては、酸化物、酸素酸塩、有機酸塩又は、錯塩があり、水性でかつ処理液中で安定なものを1種以上前記ジルコニル等のジルコニウム化合物と組み合わせて使用することも可能である。具体的には、 $ZrO_2$ ,  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ,  $M_2ZrO_3$  (ジルコニウム酸及び酸塩)、 $M$ はアルカリ金属、 $ZrO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $K_4ZrO_4 \cdot 2H_2O \cdot 2H_2O$  (ペリオクソジルコニウム酸塩) 等の酸化物及びその関連化合物、 $ZrO(H_2PO_4)_2$ ,  $ZrP_2O_7$ ,  $Z$

r SiO<sub>4</sub>等の酸素酸塩、ヒドロキシル塩化ジルコニウム等のハロゲン化ジルコニウム、ギ酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、カプリル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム等の有機酸ジルコニウム塩、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸ジルコニウムナトリウム、酢酸ジルコニウムアンモニウム、シュウ酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウム等のジルコニウム錯塩等があげられる。

【0046】ジルコニウム化合物、特に酸化物は、他のケイ素、チタン、アルミニウムといった無機化合物の中でも耐酸性、耐水性、耐アルカリ性が特に良いといわれている化合物である。この中でもジルコニルキレートと、ジルコニウムアルコキシドは、加水分解・重縮合反応が起こり易く、バインダーとしても、ZrO<sub>2</sub>の出発物質としても有用な素材である。しかし、アルコキシドからの加水分解・重縮合反応は、他のものと比べてかなり速く、溶媒中で凝集するなどの現象が起こりやすく、扱いにくい素材でもある。そのため、ジルコニルキレートは、扱い易さという面で有用性がある。

【0047】本発明に用いられるジルコニウム化合物は、前記ジルコニウム化合物の中のジルコニルキレートと、ZrO<sub>2</sub>のうちのどちらかを少なくとも含み、かつ前記ジルコニウム化合物のいずれかを含んでいる場合もある。前記ZrO<sub>2</sub>としては、ジルコンZrSiO<sub>4</sub>やバデレイイトに、熱処理または化学的処理を行って、次いでシリカを分離する事によって得られるものや、ジルコニルキレートまたは、ジルコニウムアルコキシド等の加水分解によって得られるものが存在する。後者は、前者と異なり、水溶液として扱えるため、前記組成物を作成する場合、透明な溶液が作成できるという面で都合の良い素材である。これらのことから、ジルコニルキレートと、ジルコニルキレート由来のZrO<sub>2</sub>が前記のような理由で好適に用いられる。

【0048】そのジルコニルキレートにおいては、例えば、ハロゲン化ジルコニウムの一つである塩化ジルコニウムが、酸化されてオキシ塩化ジルコニウムのジルコニルに変化する。そして、このオキシ塩化ジルコニウムがさらに水の付加により加水分解し、オキシ塩化ジルコニウムの塩素イオンが水酸化物イオンに置き換わり、水分子と、塩素イオンを含んだ集合体であるキレート錯体を形成する。この変化は、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム等も同様に生じる。そして、水酸化物イオンの脱プロトン化が起こり、その結果、加水分解物が重縮合を開始し、ジルコニアのようなポリマーを形成する。これと同時に、組成物中に存在するビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーのOH基が、前記加水分解ジルコニウム化合物やOH基を有するポリマーと反応し、Zrの無機部分と、吸水性有機ポリマー由来の有機部分とを有する複合ポリマーが形成される。そして、この組成物の各

成分を混合すると、前記のように加水分解反応および重縮合反応が部分的に進行するため、ジルコニウム化合物、その加水分解物、ジルコニアのような該加水分解物の重縮合ポリマー、ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマー、前記ジルコニウム化合物由来の加水分解物と吸水性有機ポリマーとの重縮合あるいは架橋反応物が混合した、コロイド状ゾルの状態となる。これが吸水性コーティング組成物となる。この時、その他の化合物としてチタニア、シリカといった無機化合物や有機化合物が混合する事もある。

【0049】硝酸ジルコニウムは、Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>としてあらわせられるが、乾燥空気中では、序々に硝酸を開放してオキシ硝酸ジルコニウムZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>に変化する。その為、通常の市販品は、この状態で存在する。ところで、この試薬は、オキシ塩化ジルコニウムのような他のジルコニルキレートと同様に、ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーと架橋してZrの無機部分と、吸水性有機ポリマー由来の有機部分とを有する複合ポリマーを形成する事ができる。しかし、それを部材に塗布して被膜を作成する際、オキシ塩化ジルコニウムと違って、加熱の仕方によっては、被膜が黄褐色に変色する欠点がある。その反面、オキシ塩化ジルコニウムのように、ステンレス製の配管といった金属製品を腐食させるといった不具合が無く、保管や自動化された機械による塗装といった量産時においても、その機械を傷めるといった問題を引き起こす可能性が少ない長所がある。オキシ硫酸ジルコニウムZrOSO<sub>4</sub>も金属製品との接触による腐食問題を引き起こす事が無く、比較的扱い易い素材であるが、被膜の変色がオキシ硝酸ジルコニウムと比べると、起こり易い面がある。このように総合的な面から考えて、オキシ硝酸ジルコニウムがジルコニウム化合物の中で最も吸湿性や吸水性のある被膜を作成する場合好ましい素材である事が分かる。

【0050】このオキシ硝酸ジルコニウムの最大の問題点である被膜が黄褐色に変色するといった問題は、オキシ硝酸ジルコニウムの中に存在する硝酸イオンから得られる硝酸が、ビニルアルコールのOH基と反応する事が原因であると見られる。そのため、この硝酸または、硝酸イオンを取り除く事が変色を防ぐ上でまず必要となる。

【0051】ところで、ここで言う被膜の変色は、前記組成物を部材に塗布した後の加熱・乾燥行程によって生じるが、その変色が生じる加熱条件は、該組成物の塗布量と、加熱温度、加熱時間によって異なる傾向がある。例えば、ある組成の組成物により8μmの膜厚みの被膜を作成しようとする場合、150℃の雰囲気中で20分間加熱すると被膜の変色が生じるものでも、それより1分少ない条件で加熱すると変色が生じない場合がある。しかし、その後者の被膜は未硬化の状態の被膜であり、耐水性や耐傷性が低下する場合が多い傾向がある。この



ように、被膜の硬化が完全になると耐水性や耐傷性は良いが、変色が発生しやすくなり、逆に未硬化だと変色はしないが、耐水性や耐傷性が低下するといった悪循環になる。そこで、被膜が完全に硬化した状態で変色しない加熱・乾燥の最適条件を見出す事により、変色の無い被膜が得られる事になる。従って、該組成物の硝酸イオンの含有量を最小限にする事と、加熱・乾燥の最適条件を見出す事で被膜の変色問題は解決できる。

【0052】前記硝酸イオンを最小限にする方法には色々あるが、最も効率の良い方法は、陰イオン交換樹脂を用いて、オキシ硝酸ジルコニウムの溶液中から硝酸イオンを取り除く事である。そして、これにより硝酸イオンを取り除けば取り除くほど、それによって作られる被膜の変色は少なくなる。しかし、逆に、その被膜を作成する元になる前記組成物の粘度が急激に上昇してしまい、やりすぎると寒天状の固体に変化してしまう。そのため、取り除く量にも限界がある。この硝酸イオンを取り除く量は、そのオキシ硝酸ジルコニウム水溶液の pH で管理しているが、8~10%固形分濃度のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液の場合には、pH2.0~4.0の範囲になるように、陰イオン交換樹脂による硝酸イオンの除去が好ましく、さらに好ましくは pH2.5~3.0 が好ましい。前記 pH 以下の値では被膜の変色が著しく、前記 pH 以上の値では前記組成物の粘度上昇が急激になる。

【0053】ところで、前記方法で得られた被膜は、被膜の変色はかなり少なくなるが、完全に抑えられたわけではなく、さらに硝酸イオンを除去する事で被膜の変色を抑える必要がある。そのためには、オキシ硝酸ジルコニウムから溶液中に硝酸イオンを遊離可能な分だけ遊離させて、その遊離した分を何らかの形で取り除く必要がある。このオキシ硝酸ジルコニウムから溶液中に硝酸イオンを遊離可能な分だけ遊離させる方法として、この水溶液を加圧または、加熱といった方法や、常温で遊離させるため、アンモニアや過酸化水素と言った触媒を入れる方法が考えられる。その中の一つである加熱の方法によって、その硝酸イオンの遊離可能な分を、可能な限り遊離させる場合、オキシ硝酸ジルコニウムの水溶液を 95℃ のような高温で加熱し、ジルコニウム水酸化物または酸化物を生じる反応を行って、その反応で発生する硝酸イオンを遊離させてから、そのイオンを陰イオン交換樹脂により取り除く操作を行う。(以後、この時得られた溶液を加熱ジルコニア溶液と称する。)この時の方法としては、オキシ硝酸ジルコニウムの水溶液にあらかじめ陰イオン交換樹脂を混合して、液の pH が 2~3 になるまで攪拌してから加熱する場合と、最初からそのような pH 調整をせず加熱する場合がある。しかし、特にどちらが良いという事はない。

【0054】また、この加熱方法の一般的な操作としては、通常蓋付きのマヨネーズ瓶内にオキシ硝酸ジルコニウム溶液を攪拌子とともに入れ、攪拌しながら 100℃

近い温度で一定時間反応させる。この時の攪拌は、同じ条件の加熱操作を行う場合でも、その操作を行うごとに pH やジルコニアの粒度分布といった液性が変化する問題を防止する上でも、なるべく行う方が好ましい。また、加熱温度は、反応液が水溶液である事から 100℃ 以下 50℃ 以上の温度が好ましく、100℃ 以下 90℃ 以上の水の沸点に近い温度がさらに好ましい、そして、それより低いと目標の液性を持った液を作成するのに時間がかかる場合がある。また、この加熱時間は、その時間によって加熱ジルコニア溶液の pH やジルコニアの粒度分布といった液性が異なる場合があるため、前記吸水性コーティング組成物を作成する際、厳密に調整すべきファクターとなる。例えば、9%の固形分濃度のオキシ硝酸ジルコニウム水溶液をあらかじめ、陰イオン交換樹脂で pH3 に調整した液の場合、加熱時間が 2~18 時間の場合、生成するジルコニアの粒度は 1~5 nm のものとなるが、18 時間以上になると、急激に粒度が成長し、40 nm 以上の微粒子となる。この微粒子のものは、これにより前記吸湿性被膜を作成すると、被膜が白濁し、透明感が損なわれる面がある。また、加熱時間が 4 時間から 10 時間の範囲外の場合、これにより作成した前記組成物の粘度が上昇し易い傾向にある。これらの事から加熱時間として、4 時間から 10 時間の範囲が好ましく、特に 5~8 時間の範囲が好ましい。また、加熱後に次の操作に移るまでの液の静置時間は長ければ長い程よく、できれば 1 週間以上、好ましくは 1 ヶ月以上である。しかし、1 日程度の静置時間でも粘度調整をうまくすれば特に問題はない。

【0055】このように、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液を一度加熱してから、硝酸イオンの除去を行った場合、加熱しない場合に比べて、該組成物の pH が pH4 になったとしても該組成物の急激な粘度上昇が少なくなるため、安定した液粘度に保持でき、しかも被膜の変色が防止できる効果がある。この理由として、加熱処理しないで硝酸イオンを除去した場合、バインダーであるジルコニウム化合物と前記ビニルアルコール含有吸水性ポリマーとの反応がかなり急激に進行するため、両者が均一に混合されず、不均一の状態すなわち、水中に両者が分散せず、局所的に固まった状態で結合するようになり、それによって、今回のような脱水縮合による重合反応を抑えるべき役割を担う水溶媒が、両者から離れた状態で反応するようになり、重合反応が急激に進むようになるためと考えられる。一方、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液の加熱処理後硝酸イオンを除去した場合、ジルコニウム化合物が、加熱処理によりあらかじめジルコニウム化合物からジルコニアにある程度変化し、その変化した状態で前記ビニルアルコール含有吸水性ポリマーと反応するようになるため、ジルコニウム化合物の前記ポリマーとの結合を担う部分である水酸化物イオンが比較的少なくなり、反応が緩やかに進むようになる。そのた

め、両者が分散し易くなり、均一な状態で両者が反応するようになり、該組成物の急激な粘度変化が少なくなるものと見られる。

【0056】例えば、9%の固形分濃度の前記ジルコニルキレートは、通常、pH1.5以下になるが、これをそのまま使用してコーティング液を作成しても、被膜の変色が生じ、被膜強度の低い被膜しか得られない場合が多い。しかし、pHを2.5に再調整すれば、被膜の変色の心配も少なくなり、被膜強度の高い被膜が得られる。ところが、このような液は、すぐに粘度が上昇してしまい、短時間で固化してしまう短所も持ちあわせている。そこで、その液をpH3の状態から95℃の雰囲気下で5時間加熱処理した後、再pH調整してコーティング液を作る事により、同じpH2.5の再調整でも、液の粘度上昇の心配がほとんどない液が調製できる。

【0057】また、この時使用する陰イオン交換樹脂は、硝酸イオンのような陰イオンをイオン交換するものであれば、特に限定するものではない。そして、イオン交換樹脂の官能基も、ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミンのようなアミン系、第4アンモニウム系等のものが使用できる。そのイオン交換の方法についても反応槽内にオキシ硝酸ジルコニウム溶液を入れる場合や、円筒状カラム内に陰イオン交換樹脂を充填して、その中にその液を流して反応させる方法など色々な方法が取れるが、その方法については、特に限定されるものではない。得られたの $ZrO_2$ 形状は、粒状・鎖状等のどれでもよく、特に限定されない。

【0058】さらに、この加熱の際、触媒を添加しても良い。その触媒には、ジルコニウム化合物または、ジルコニルキレートに水酸化物イオンを付与して水酸化ジルコニルにするための塩酸や酢酸のような加水分解触媒や、水酸化ジルコニルを $ZrO_2$ にするような脱水重合を促進するアンモニアや過酸化水素のような硬化触媒がある。

【0059】また、生成した $ZrO_2$ 自体の強度を上げる事ができるイットリウム塩や、マグネシウム塩をあらかじめ添加してから加熱操作をする事で、被膜強度の向上を図る事ができる。この試薬の使用量は、好ましくは、ジルコニウム化合物100重量部に対して5~80重量部であり、さらに好ましくは30~60重量部である。前記イットリウム塩としては、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、酢酸イットリウム、炭酸イットリウム等のイットリウム塩が好適に使用でき、このほかのものも使用可能である。また、前記マグネシウム塩としては、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム等のマグネシウム塩が好適に使用でき、このほかのものも使用可能である。

【0060】また、ジルコニルキレートから $ZrO_2$ への脱水縮合反応の反応スピードを抑える事ができるオキシ酢

酸ジルコニウムを、あらかじめ添加してから加熱操作をする事で、前記組成物の急激な粘度上昇を抑える事ができる。この試薬の使用量は、好ましくは、ジルコニウム化合物100重量部に対して5~15重量部であり、さらに好ましくは約8重量部である。また、このオキシ酢酸ジルコニウムは、前記組成物中にそのまま添加しても同様の効果を発揮できる。しかし、あまり添加しすぎると、該組成物中に泡を巻き込み易くなり、被膜の外観を損なう可能性がある。そこで、このオキシ酢酸ジルコニウムの添加量は、該組成物100重量部に対して、1~10重量部添加するのが好ましく、さらに好ましくは4~8重量部である。

【0061】本発明には、ジルコニウム化合物、または、ジルコニルキレートが用いられる。そのジルコニウム化合物としては、前記試薬にあるようなジルコニルキレートの一つであるオキシ硝酸ジルコニウムや、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウムのほかに、硝酸ジルコニウムの一つである $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $ZrO(NO_3)_2$ 、 $Zr_2O_3(NO_3)_2$ 、 $Zr_4O_7(NO_3)_2$ 等や、酢酸ジルコニウム、さらに、フッ化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ヨウ化ジルコニウム、オキシ塩化水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニル（オキシ炭酸ジルコニウム）、水酸化ジルコニル、酢酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニルが用いられる。さらに、ジルコニウム化合物としては、酸化物、酸素酸塩、有機酸塩又は、錯塩があり、水性でかつ処理液中で安定なものを1種以上前記ジルコニル等のジルコニウム化合物と組み合わせ使用することも可能である。具体的には、 $ZrO_2$ 、 $ZrO_2 \cdot xH_2O$ 、 $M_2ZrO_3$ （ジルコニウム酸及び酸塩）、Mはアルカリ金属、 $ZrO_3 \cdot 2H_2O$ 、 $K_4ZrO_4 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$ （ペリオクソジルコニウム酸塩）等の酸化物及びその関連化合物、 $ZrO(H_2PO_4)_2$ 、 $ZrP_2O_7$ 、 $ZrSiO_4$ 等の酸素酸塩、ヒドロキシ塩化ジルコニウム等のハロゲン化ジルコニウム、ギ酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、カプリル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム等の有機酸ジルコニウム塩、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸ジルコニウムナトリウム、酢酸ジルコニウムアンモニウム、シュウ酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウム等のジルコニウム錯塩等があげられる。

【0062】本発明に用いられるビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーとしては、ポリビニルアルコールが好適に利用できる。ここで言うポリビニルアルコールとは、ビニルアルコールユニットを70モル%以上有するポリマーを意味しており、前記ポリビニルアルコールとしては、通常、平均重合度50~1,500,000、



好ましくは200~20,000で、ケン化価も60~100%、好ましくは90~100%、さらに好ましくは98~100%のものが用いられる。この他のポリマーとしては、ビニルアルコールユニットと、酢酸ビニルのモノマーの他に、エチレン、イタコン酸、ビニルアミン、アクリルアミド、ビバリン酸ビニル、無水マレイン酸、スルホン酸含有ビニル化合物などが共重合されて得られたポリマーを用いても良い。

【0063】前記pH再調整した加熱ジルコニア溶液と、ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーと溶媒とを混合し、前記吸水性コーティング組成物を調製して、吸湿性のある被膜を作成する時、この混合方法については、特に限定される事が無く、混合した後液を攪拌して均一になるまで行えば良い。また、前記のようなpHの再調整したものではなく、加熱ジルコニア溶液と、ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーと溶媒とを混合して反応させた後、その溶液を陰イオン交換樹脂等によりpH2.5~5までpH調整して該組成物を調製しても問題はない。この混合において、前記(a)加熱ジルコニア溶液と、前記(b)ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーとの混合比を設定する場合、(a)のモル濃度[a]と、(b)の中に存在するビニルアルコールユニットのモル濃度[b1]との比である[a]/[b1]が、0.2~0.4の範囲にある事が望ましい。

【0064】ここで言う前記(a)のモル濃度[a]とは、前記組成物中のジルコニウム化合物の重量を、そのジルコニウム化合物の分子量で割って得られた該組成物中のモル濃度の事であり、前記(b)の中に存在するビニルアルコールのモル濃度[b1]とは、前記組成物中のビニルアルコールユニットのみの重量を、そのビニルアルコールユニットの分子量で割って得られた該組成物中のモル濃度の事である。例えばポリビニルアルコールの場合、ビニルアルコールユニットの重量は、ポリビニルアルコールの全重量に、けん化度をかけてビニルアルコールの全重量を求め、これをビニルアルコールユニットの分子量で割って、[b1]を求める。また、他のモノマーが重合している場合でも、全重量からビニルアルコールユニット以外の酢酸ビニルモノマーを含む他のモノマーを除いた重量を計算して、これをビニルアルコールユニットの分子量で割って、[b1]を求める。そして、この[a]を[b1]で割って得られた値が[a]/[b1]となる。[a]/[b1]が、0.2~0.5の範囲にある場合、清掃性のある被膜が得られる点で望ましく、0.2~0.4の範囲にある場合、防曇性があると同時に、清掃性のある被膜が得られる点で望ましい。さらに、[a]/[b1]が、0.25~0.32の範囲にある場合、特に被膜強度の高い被膜が得られる点で望ましい。

【0065】本発明に用いられる溶媒としては、水または、その他一般的に有機溶媒といわれているトルエン、

キシレンのような芳香族系溶媒や、グリセリンのような脂肪族系の溶媒が用いられるが、特に、メチルアルコール、エチルアルコール、ノルマルプロパノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどの水と相溶性のある有機溶媒が好適である。この有機溶媒は水と共に用いられる場合が多い。前記溶媒の使用量は、好ましくは、ジルコニウム化合物、ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーの合計100重量部に対して10~1000重量部であり、さらに好ましくは約800~2000重量部である。

【0066】本発明に用いられる触媒としては、加水分解触媒および硬化触媒がある。前記加水分解触媒は、ジルコニウム化合物の加水分解反応に用いられる。従って、予めジルコニウム化合物がある程度加水分解されて、重縮合し、OH基を有するポリマーを使用する場合には、加水分解触媒は不要となり得る。

【0067】前記加水分解触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸などが用いられる。鉱酸の無水物、例えば、塩化水素ガスも用いられ得る。この他に有機酸やその無水物も利用され得る。それには例えば、酒石酸、フタル酸、マレイン酸、ドデシルコハク酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルナジック酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ジクロロコハク酸、クロレンジック酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ドデシルコハク酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水ジクロロコハク酸、無水クロレンジック酸などが挙げられる。これらの加水分解触媒は、ジルコニウム化合物100重量部に対して0.01~0.5重量部、好ましくは0.015~0.3重量部である。0.01重量部未満の場合には加水分解が不充分となるおそれがあり、0.5重量部を越える場合には重縮合反応が進行し、粘度が増大するおそれがある。

【0068】前記硬化触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基も触媒として用いられる。これらの重合触媒は、ジルコニウム化合物100重量部に対して0.01~0.5重量部、好ましくは0.015~0.3重量部である。0.01重量部未満の場合には加水分解が不充分となるおそれがあり、0.5重量部を越える場合には重縮合反応が進行し、粘度が増大するおそれがある。

【0069】前記硬化触媒は、主としてジルコニウム化合物の重縮合反応触媒として、且つ吸水性有機ポリマーの架橋反応の触媒として、且つ該加水分解物、前記OH基を有するポリマー、ジルコニウム化合物、および吸水性有機ポリマー相互間の重縮合反応および/または架橋反応の触媒として用いられる。このような硬化触媒としては、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7、第4級ホスホニウム塩、有機アミン、アミノ酸、金属アセチルアセトネート、有機酸金属塩、ルイス

酸、過酸化物や過塩素酸化物等のオキソ酸または、オキソ酸塩の中の少なくとも1種を好適に利用できる。

【0070】前記第4級ホスホニウム塩としては、テトラビス（ヒドロキシメチル）ホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロミドなどが挙げられる。前記有機アミンとしては、エチルアミン、ジメチルアミン、N、N-ジメチルアミン、トリブチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、トリプロパルギルアミン、N、N、N-トリメチルエチレンジアミン、n-ヘキシルアミンなどが挙げられる。

【0071】前記アミノ酸としては、グリシンなどがある。

【0072】前記金属アセチルアセトネートとしては、アルミニウムアセチルアセトネート、インジウムアセチルアセトネート、クロムアセチルアセトネート、チタニウムアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネートなどが挙げられる。

【0073】前記有機酸金属塩としては、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫などが挙げられる。

【0074】前記ルイス酸としては、塩化第二錫、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アンチモンなどが挙げられる。

【0075】前記過酸化物としては、過酸化水素があげられる。

【0076】前記過塩素酸化物としては、過塩素酸リチウムがあげられる。

【0077】前記オキソ酸また、その塩としては、前記過酸化物、過塩素酸化物のほか、オルトほう酸、メタほう酸、三メタほう酸、次ほう酸、炭酸、シアン酸、イソシアン酸、雷酸、オルトケイ酸、メタケイ酸、ペルオキシ硝酸、亜硝酸、ペルオキシ亜硝酸、ニトロキシル酸、次亜硝酸、りん酸、ニりん酸、ピロリン酸、三りん酸、ポリりん酸、メタりん酸、三メタりん酸、四メタりん酸、ペルオキシリン酸、ペルオキシニリン酸、次りん酸、ニりん酸、亜りん酸、ニ亜りん酸、次亜りん酸、ヒ酸、亜ヒ酸、ヘキサヒドロアンチモン酸、ニ硫酸、ペルオキシ硫酸、ペルオキシニリン硫酸、チオ硫酸、ニチオ硫酸、亜硫酸、ニ亜硫酸、チオ亜硫酸、亜ニチオン酸、スルホキシル酸、ポリチオン酸、セレン酸、亜セレン酸、テルル酸、クロム酸、ニクロム酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、臭素酸、亜臭素酸、次亜臭素酸、過ヨウ素酸、ヨウ素酸、次亜ヨウ素酸、過マンガン酸、マンガン酸、過テクネチウム酸、テクネチウム酸、過レニウム酸、レニウム酸等又は、それらの塩があげられる。

【0078】前記硬化触媒の使用量は、好ましくは、前記吸水性コーティング組成物中の、ジルコニウム化合物、および吸水性有機ポリマーの合計量100重量部に対して、0.01~2重量部、さらに好ましくは、0.05重量部である。2重量部を上回る量を用いる場合に

は、重縮合が急速に進行するため、前記有機溶媒に溶けにくくなり、得られる被膜が不均一となるため、強度が低下するおそれがある。

【0079】前記吸水性コーティング組成物には、さらに、少なくとも1種の吸水性無機組成物を含有させてもよい。前記吸水性無機組成物としては、セピオライト、シリカゲルなどが挙げられる。また、前記吸水性コーティング組成物には、さらに、少なくとも1種のポリアクリル酸類を含有させてもよい。前記ポリアクリル酸類としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、これらの塩類などが挙げられる。上記ポリアクリル酸類の使用量は、好ましくは、吸水性コーティング組成物100重量部に対して、0.1~10重量部である。0.1重量部未満の場合には、得られる組成物は吸水スピードが遅くなるおそれがあり、10重量部を越える場合には、得られる組成物のタックが生じるおそれがある。特に得られる組成物を、硬度を有する部材に適用する場合には、前記ポリアクリル酸類は、吸水性コーティング組成物100重量部に対して、0.1~0.5重量部の範囲の割合で使用することが好ましい。0.5重量部を越える場合には、得られる組成物により形成される膜の硬度が低くなるおそれがある。

【0080】本発明においては、さらに、前記吸水性コーティング組成物中に、親水性基を含有するフッ素系界面活性剤を含有させても良く、前記親水性基を含有するフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルブROMシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロオクチルトリエトキシシラン等を好適に利用できる。

【0081】また、本発明においては、さらに、前記吸水性コーティング組成物中に、熱線吸収材を含有させても良く、ガラスなどの透明材に利用すれば、太陽光などの輻射による室内温度の上昇を抑制できると共に、ガラス表面の温度を高めて水滴が付着しにくくすることができる。前記熱線吸収材としては、銀イオンを好適に利用できる。

【0082】また、本発明においては、さらに、前記吸水性コーティング組成物中に、蓄熱材を含有させても良く、太陽光などの輻射熱を蓄積して、ガラス表面の温度を高く維持し水滴が付着しにくくすることができる。前記蓄熱材としては、高密度ポリエチレン、パラフィンなどを好適に利用できる。

【0083】また、本発明においては、前記吸水性コーティング組成物中に、紫外線吸収剤を含有させても良

く、ガラスなどの透明材に利用すれば、人体に有害な短波長太陽光線などを遮断できる。

【0084】前記紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリレート系、オギザニリド系、Ceなどが挙げられる。

【0085】また、本発明においては、前記吸水性コーティング組成物中に、抗菌剤を含有させてもよく、カビ、細菌類の発生、繁殖を防止できる。抗菌剤としては、スルホン酸ナトリウム、イソチアゾリン系、安息香酸系、10, 10-オキシビスフェノキシアルシン、2-（4-チアゾリル）-ベンズイミダゾール、N-（フルオロジクロロメチルチオ）-フタルイミド、2-メチルカルボニールアミノベンゾイミダゾール、銀、銅、ゼオライト、銀リン酸ジルコニウム、銀ハイドロアパタイト、銀リン酸塩ガラス、銀リン酸塩セラミックなどが挙げられる。

【0086】本発明において、部材の表面層を形成する吸水性コーティング組成物は、無機質骨格を形成するシリコンまたはシリカと、ジルコニウム化合物、または 20 ジルコニアと光触媒粒子とが分散されて成る物でも良い。光触媒を光励起すると、シリコンまたはシリカの表面が高度に親水化され、部材の表面に空気中の水分が水酸基の形で化学吸着される。このように付着した凝縮水や水滴は速やかに水膜化され、表面に一様に広がるので、表面は高度の防曇性を発揮する。ここで言うシリコンやシリカは特に限定されるものではなく、一般的に使用されているものならどれでも良い。また、部材の表面は、疎水性の汚染物などが付着しにくく、また付着してもその付着は不安定であり、さらに、光触媒の酸化分解作用が加わる結果、容易にその付着物は分解、脱離し、部材表面は清浄な状態に維持される。光触媒粒子は下記のものをを用いることができる。照射される光としては、光触媒粒子が、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウムの場合には、太陽光、室内照明、蛍光灯、水銀灯、白熱電灯、キセノンランプ、高圧ナトリウムランプ、メタルハライドランプ、BLBランプによる光が好ましい。また、光触媒粒子が酸化錫の場合には、太陽光殺菌灯、BLBランプ等による光が好ましい。さらに照射される光の照度 40 は、部材の組成、その用途などを勘案して適宜決定されてよいが、基材表面の親水性部分が高度に親水化されかつその状態が維持されるためには、励起光の照度は0.001mW/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましく、より好ましくは0.01mW/cm<sup>2</sup>以上であり、最も好ましくは0.1mW/cm<sup>2</sup>以上である。さらに本発明の好ましい態様によれば、光触媒性コーティング組成物層に、Ag、Cu、Znのような金属を添加することが好ましい。このような金属が添加された表面層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができ、よ 50

って防汚性をより向上させることができる。

【0087】また、別の本発明の好ましい態様によれば、前記吸水性コーティング組成物層に、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Osのような白金族金属を添加することができる。このような金属が添加された表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、有機物汚れの分解性、有害気体や悪臭の分解性を向上させることができる。本発明においては、基材表面が、無機質骨格に有機分子が架橋した複合ポリマーから成る透明な吸水性コーティング組成物で被覆されている部材が提供されている。そして、該吸水性コーティング組成物は、無機ポリマーと有機ポリマーとが互いに架橋して結合されて成り、部材の表面層は水及び有機溶剤に不溶の高耐久性膜で被覆されることとなる。そのため、この組成物で被覆された部材は、防曇性または、防汚性、防露性、調湿性を有することになる。

【0088】ここでいう防曇性とは、前記のように、例えば鏡の場合、湯気のような微小な水滴が部材の膜表面に接すると、水分を表面で結露させることなく、表面層を形成する吸水性コーティング組成物中の吸水性有機ポリマーに到達して吸収されるため、曇りを防ぎ、反射像の可視性を保持することができることをいう。

【0089】防露性は、前記のように、次のような現象に対して、基材の表面層に、これを防ぐ機能を備えることである。その現象とは、湯気のような微小な水滴が部材の表面に接すると、空気中と表面層との温度差の違いにより急激に冷やされて水滴が結露し、視覚的に見極められる大きさの水滴になり、それが基材表面層につく現象である。防汚性は、被膜自体が汚れの付きにくい構造になっていることだけでなく、たとえ汚れがついても簡単に除去でき、しかも洗剤等で洗浄しても被膜が傷ついたりする問題が発生しないことを意味する。

【0090】調湿性は、前記のように、部材の周りの湿度を一定に保つ機能があることを意味する。

【0091】前記組成物中の微粒子状ZrO<sub>2</sub>の平均粒子径としては、0.5nm～40nmの範囲が好ましく、さらに好ましくは、0.5nm～5nmの範囲が好ましい。平均粒子径が0.5nmより低いと、被膜強度が低下すると同時に、製膜時の外観が悪くなり、例えば、硝酸ジルコニウム等を使用した場合、着色し易くなる。その上、該組成物の粘度変化も急激になる。また、10nmを超える平均粒子径のZrO<sub>2</sub>は、生成塗膜の透明性を悪化させる原因となる。ところで、前記組成物中の微粒子状ZrO<sub>2</sub>は、硝酸ジルコニウム等のジルコニル由来のものであり、この素材の水溶液中での50℃以上の長時間加熱は、その粒径を増大させることができる。そして、加熱の前に陰イオン交換樹脂等でpHをなるべく中性側に設定しておいてから加熱するほうが、速やかに粒度を成長させることができる。これらの事は前記した通りの事であるが、その微粒子状ZrO<sub>2</sub>の作成方法について

は、特に前記のものと限定されるものではなく、他の加圧を使った方法などで作成されたものでも良い。

【0092】前記微粒子状無機酸化物としては、チタニア、シリカ、アルミナ、ジルコニアのほかに、酸化イットリウム、酸化ニオブ、酸化セリウム等の酸化物が使用可能である。前記組成物に混入する微粒子状無機酸化物としては、5 nm～200 nmの範囲の平均粒子径を持つことが好ましく、さらに40 nm～100 nmの範囲の平均粒子径を持つことが好ましい。また、その形状としては、粒状のものより鎖状のほうが、生成塗膜の透明性の面でよいので鎖状のほうが好ましい。これらの微粒子状無機酸化物は、前記ジルコニウム化合物の量に応じて最適な添加量は異なるが、ジルコニウム化合物量として、 $[a] / [b]$  が0.2～0.4の範囲内の前記組成物においては、ビニルアルコール含有吸水性有機ポリマー100重量部に対して10～50重量部が好ましく、さらに好ましくは20～40重量部である。また、前記無機酸化物の添加量や平均粒子径によっては、該組成物中の $[a] / [b]$  が0.2以下の組成物においても、耐傷性や清掃性が良好で変色の少ない被膜が得られる場合がある。

【0093】前記微粒子状無機酸化物の中では、耐アルカリ性や耐水性の面でアルミナやチタニアに比べて、シリカが最も良い。前記微粒子状シリカの例として、シリカゾルが上げられる。これは、高分子量無水珪酸の水及び／又はアルコール等の有機溶媒中コロイド状分散体である。本発明には、平均粒子径5～200 nmのものが使用されるが、平均粒子径が5 nmに満たないものは、分散状態の安定性が悪く、また、200 nmを超えるものは、生成塗膜の透明性が悪くなる。

【0094】前記ホルムアルデヒドを添加する事は、ポリビニルアルコールをホルマル化するため、強アルカリ薬品に侵されにくいメリットがある。その他アセトアルデヒドのようなアルデヒド化合物によるアセタール化やベンザール化、ブチラール化などにより、耐薬品性が向上する。これらのアルデヒド化合物は、ジルコニウム化合物とビニルアルコール含有吸水性有機ポリマーとの合計100重量部に対して10～50重量部、好ましくは15～30重量部である。

【0095】本発明によれば、部材は、例えば、以下のようにして形成される。まず前記吸水性コーティング組成物の各成分を混合して透明から半透明のコーティング液を得る。次いで、このコーティング液を前記部材の少なくとも片面にコーティングし、これを80℃以上の温度、好ましくは120℃～200℃の範囲内で加熱乾燥させることにより、本発明の被覆部材が得られる。必要に応じて、前記コーティング液を数回重ねてコーティングした後、前記加熱処理を行ってもよい。また、加熱回数も2ベーク以上でも良く、加熱前に常温での自然乾燥をして、水分をある程度被膜内から取り除いてから加熱

しても良い。

【0096】コーティング方法については、特に限定されるものではなく、バーコート、ダイコート、カーテンコート、ロールコート等のあらゆるコーティング方法の使用が可能である。前記組成物では、鏡のような単板においてもカーテンフローコートによるコーティングが可能であるため、かなり大きな鏡のような単板でも速やかにコーティングが可能である。そのため、カーテンコートが好ましい。これによって得られた被膜の膜厚みは、特に限定されるものではないが、1回コートのみで行う場合、5～20  $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは、8～12  $\mu$ mである。

【0097】前記組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬化させる際、該組成物を80℃から170℃の設定温度で乾燥または硬化させる途中の段階で、一度常温の状態に戻し、部材が常温になった後、再び元の設定温度で加熱して完全硬化させると、被膜の変色を発生する事無く、耐傷性や清掃性のある被膜が得られる。この場合、例えば、8  $\mu$ mクラスの被膜を作成する際、150℃で10分乾燥し、常温自然冷却後20分乾燥するといった加熱操作で被膜変色の無い完全硬化の被膜が得られる。つまり、1コート2ベークで加熱する事でこのような効果が得られる。この場合、この時間配分は、特に限定されるものではない。この効果は、例えば、加熱操作の途中である一定時間設定温度を10℃以上下げるといったような設定温度の時間変化を設ける事でも被膜の変色を防止する効果が得られる。

【0098】前記組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬化させる際、該組成物を低温度で乾燥または硬化させ、水及び／または、有機溶剤で洗浄した後、再度高温度で乾燥または硬化させる事で被膜の変色を防止できる。本発明において、該有機溶剤としては、一般的に有機溶媒といわれているトルエン、キシレンのような芳香族系溶媒や、グリセリンのような脂肪族系の溶媒が用いられるが、特に、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどの水と相溶性のある有機溶媒が好適である。この有機溶媒は水と共に用いられる場合が多い。また、前記低温度とは該組成物が水で流れ出さないものでかつ、着色しないものであれば、特に限定されるものではなく、好ましくは、50～100℃で、さらに好ましくは、80～100℃である。また、前記高温度とは該組成物が目的の防曇性能や耐久性を保てるものであれば、特に限定されるものではなく、好ましくは、100～180℃で、さらに好ましくは、130～150℃である。さらに、水及び／または、有機溶剤での洗浄方法としては、十分な洗浄効果が得られるものであるならば特に限定されるものではなく、例えば、該組成物表面に直接チューブホースで放水する等のことで対応できる。

【0099】前記組成物を部材表面に適用し、該組成物

を乾燥または硬化させる際、その熱源は、部材の塗装面の反対側に置くのが好ましい。これにより加熱時間の短縮化を図る事が可能となる。この時の熱源の種類としては、遠赤外線ランプや近赤外線ランプ、電熱ヒーター等、その熱容量や、設置位置など特に限定されるものではないが、その部材の裏側に均一に熱が当たる事は必要条件となる。また、熱源は近赤外線ランプの方が部材周囲の空気の循環があまり必要でないため、防塵の面でも好ましい。

【0100】前記組成物を部材表面に適用し、該組成物を乾燥または硬化させた後、該部材を水中にある一定時間以上浸水させる事で、防曇性能を上げる事が可能となる。この操作をする事により、被膜を水で膨らませて、湿気を被膜内に取り込み易くするのがねらいである。この時の浸水時間については長ければ長い方が良いが、最低でも10分間が必要である。そして、この操作を短時間で済ませる方法として、蒸気洗浄操作が挙げられる。この操作は、ボイラーによって、発生させた蒸気を部材面に均一に10秒以上当てる事で、浸水操作と同じ効果が得られる事をねらったものである。この時の操作方法について特に限定されるものはないが、部材全面に均一に蒸気が当たるようにその部材に応じて変える必要がある。

【0101】前記部材が、ヒーター、送風機を含む乾燥機を併設しても良い。この場合、前記部材近傍に乾燥機を併設することで、吸水性コーティング組成物の吸水能力を飛躍的に向上させ、より高い防露、防曇効果が得られる。また、これにより、吸水性コーティング組成物の吸水速度制御すれば、雰囲気調湿を行うことができる。

【0102】本発明によると、基材表面を吸水性コーティング組成物で被覆する際、部材表面をあらかじめ洗浄剤で洗浄することで、基材表面の不純物を除去するとともに、部材の親水性能を高められる。そしてそれにより、部材と被膜の間に気泡が入ることがなく、付着性の高い被膜が得られ、その上、被膜の耐アルカリ性能が向上するようになる。

【0103】ここでいう洗浄とは、フロン、イソプロパノール、エタノール、水酸化ナトリウム、中性洗剤等による洗浄といった基材に付着している異物除去を目的とする脱脂洗浄や、サンドペーパー等で基材を磨き、基材表面の平滑性を上げることを目的とする物理的处理を意味する。例えば、鏡に対する吸水性コーティング組成物の被覆の場合、前記洗浄としては、セリア磨きによる洗浄が好適である。これは、セリアを主成分とした粒子を中性洗剤等に溶かして洗浄剤を作り、基材表面をそれにより洗うことで、基材表面の脱脂や平滑化等による親水性の向上を達成することができる。

【0104】本発明においては、前記のように、あらかじめ親水化することにより、基材のぬれ性が向上し、き

れいな被膜が出来るとともに、付着性の高い被膜が得られる。

【0105】前記親水化には、薬品、紫外線、放射線、放電等による基材表面の酸化等を行うことが、手法として考えられているが、その中でも特に、基材をコロナ放電表面処理した後に、コーティング液をコーティングした場合、その他の場合より基材の親水性能がさらに高くなり、きれいな被膜が出来るとともに、付着性の高い被膜が得られる。特にセリア磨きと併用すると効果が高い。

【0106】これは、部材表面にコロナ放電することにより、エアギャップ中の高速及び低速電子を酸素原子と衝突させ、励起した酸素分子を生成し、オゾンや反応性の高い酸素原子、フリーラジカルに変化させる。そして、この活性種により、部材表面を酸化し、コーティング液のぬれ性を良くすることができる。このようにして、部材表面の改質をすることにより、他の極性分子であるコーティング組成物と部材との接着を促進しうるので、結果的に、付着性の向上をはかることができる。

【0107】前記部材を作成する際、前記組成物が塗装されうる基材としては、特に限定されず、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組み合わせ、それらの積層体が好適に利用できる。基材は部材の用途を勘案して決定されてよい。前記部材としての鏡は、裏面に反射コートを設けたガラス基材からなる鏡、裏面に反射コートを設けた透明プラスチックからなる鏡、プラスチック、ガラス、金属等の基材表面に反射コートを設けた鏡、プラスチック、ガラス、金属等の基材表面に反射コートを設け、さらにその上に透明なハードコートを設けた鏡、鏡面研磨した金属基材からなる鏡、鏡面研磨した金属基材からなる鏡の表面に透明なハードコートを設けた鏡、裏面に反射コートを設けた透明プラスチック基材の上に透明なハードコートを設けた鏡等が好適に利用できる。前記部材としての透明板状部材は、ポリエチレンテレフタレートや、ポリ塩化ビニル、メタクリル樹脂等のプラスチック部材や、ソーダ石灰ガラスや、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス等の板ガラスといったものが好適に利用できる。前記部材としての透明レンズは、ポリエチレンテレフタレートや、ポリ塩化ビニル、メタクリル樹脂等のプラスチック部材や、ソーダ石灰ガラスや、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス等のガラスといったものが好適に利用できる。前記部材としての透明フィルムは、ポリエチレンテレフタレートや、ポリ塩化ビニル、メタクリル樹脂等のプラスチック部材が好適に利用できる。前記部材としては、前記のような部材に限ったものではない。基材と表面層との間には、基材との密着性向上等の目的で透明な中間層を設けてもよい。

【0108】また、表面層は、さらに多孔質のハードコ

ート膜で被覆してもよく、これによって耐摩耗性、耐候性を向上すると共に、反射光を低減することもできる。本発明による吸湿性鏡の表面は、鉛筆硬度でH~4H程度か、それ以上の固い膜を有する。

【0109】本発明による前記部材としての鏡は、自動車用サイドミラー、自動車用ルームミラー、浴室や洗面所に設置する鏡などに利用され得る。特に、本発明の防曇性鏡の吸水容量を勘案すると、給湯の湯気が表面に付着して曇り易い洗面所において好適に使用され得る。

【0110】また、前記部材としての透明板状部材としては、住宅用窓ガラス、家具のガラス、自動車用窓ガラス、自動車の計器用ガラスなどに利用され得る。さらに、前記部材としての透明レンズとしては、メガネ、ゴーグル、カメラ用レンズ、携帯用ビデオカメラのレンズ、天体望遠鏡用レンズなどに利用され得る。さらに、前記部材としての透明フィルムとしては、食品用の包み紙や、自動車用サイドミラー、自動車用ルームミラー、浴室や洗面所に設置する鏡に貼る防曇フィルムなどに利用され得る。そのほかに、前記部材は、防汚性、防露性を有する浴室用天井材、便器用配管、給水用配管、小便器、大便器、便器用トラップ、洗面ボウル、洗面トラップのいずれにも好適に利用できる。さらに、前記部材は、防汚性、防露性を有する浴槽、浴室用壁材、浴室用床材、浴室用グレーチング、シャワーフック、浴槽ハンドグリップ、浴槽エプロン部、浴槽排水栓、浴室用窓、浴室用窓枠、浴室窓の床板、浴室照明器具、排水目皿、排水ピット、浴室扉、浴室扉枠、浴室窓の棧、浴室扉の棧、すのこ、マット、石鹸置き、手桶、浴室用鏡、風呂椅子、トランスファーボード、給湯機、浴室用収納棚、浴室用手すり、風呂蓋、浴室用タオル掛け、シャワーチェア、洗面器置き台等の浴室用部材、台所用キッチンバック、台所用床材、シンク、キッチンカウンタ、排水籠、食器乾燥機、食器洗浄器、コンロ、レンジフード、換気扇、コンロ着火部、トイレ用床材、トイレ用壁材、トイレ用天井、ボールタップ、止水栓、紙巻き器、便座、昇降便座、トイレ用扉、トイレブース用鍵、トイレ用タオル掛け、便蓋、トイレ用手すり、トイレ用カウンタ、フラッシュバルブ、タンク、洗浄機能付き便座の吐水ノズル等のトイレ用部材、洗面トラップ、洗面所用鏡、洗面用収納棚、排水栓、歯ブラシ立て、洗面鏡用照明器具、洗面カウンタ、水石鹸供給器、洗面器、口腔洗浄器、手指乾燥機、洗濯槽、洗濯機蓋、洗濯機パン、脱水槽、空調機フィルタ、タッチパネル、水栓金具、人体検知センサーのカバー、シャワーホース、シャワーヘッド、シャワー吐水部、シーラント、目地のいずれにも好適に利用できる。

【0111】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。実施例、比較例で用いた評価方法は、次

の通りである。

【0112】耐アルカリ性能評価方法1；パイプユニッシュ（ユニチャーム製）を2ml使い捨てスポイドで、膜表面に1滴滴下し、25℃の雰囲気下で1時間静置した後、水で流し取り、その部分の後の様子を調べる。

○；その跡に息を吹きかけても曇らないし、跡も残らない。

△；その跡に息を吹きかけても曇らないが、跡は残る。

×；その跡に息を吹きかけると曇るし、跡も残る。

【0113】耐アルカリ性能評価方法2；ハイター（花王製）を2ml使い捨てスポイドで、膜表面に1滴滴下し、25℃の雰囲気下で1時間静置した後、水で流し取り、その部分の後の様子を調べる。

○；その跡に息を吹きかけても曇らないし、跡も残らない。

△；その跡に息を吹きかけても曇らないが、跡は残る。

×；その跡に息を吹きかけると曇るし、跡も残る。

【0114】耐酸性能評価方法；サンポール（キンチョウ製）を2ml使い捨てスポイドで、膜表面に1滴滴下し、25℃の雰囲気下で1時間静置した後、水で流し取り、その部分の後の様子を調べる。

○；その跡に息を吹きかけても曇らないし、跡も残らない。

△；その跡に息を吹きかけても曇らないが、跡は残る。

×；その跡に息を吹きかけると曇るし、跡も残る。

【0115】防曇性能評価方法；30℃湿度100%の雰囲気下に被膜の塗布された部材を置き、曇りが膜表面全体の半分を覆うまでの時間を測定する。この時、サンプルは、5℃の冷蔵庫内に、30分間静置した後、測定する。

◎；曇るまでの時間が、2分未満1分30秒以上のもの。

○；曇るまでの時間が、1分以上1分30秒未満のもの。

△；曇るまでの時間が、30秒以上1分未満のもの。

×；曇るまでの時間が、30秒未満のもの。

【0116】外観の評価

◎；膜表面に、気泡や白濁、が全く見られないもの。

○；膜表面に、気泡や白濁、が見て気にならない程度しかないもの。

△；膜表面に、気泡や白濁、が少し見られるもの。

×；膜表面に、気泡や白濁、がかなり目立つもの。

【0117】耐水性の評価

被膜の塗布された部材を、30秒間常温の水中に浸せさせた後、被膜表面を鉛筆硬度2Hの鉛筆で引っかき、乾燥させた後、引っ掻いた跡を観察して評価する。

◎；膜表面に、傷跡が全く見られないもの。

○；膜表面に、傷跡は見られないが、引っ掻いた直後、被膜に窪みが見られる。しかし、乾燥すると見られなくなるもの。

△；膜表面に、傷跡は見られないが、引っ掻いた直後、



被膜に窪みが見られる。また、乾燥しても被膜の窪みが直らないもの。

×；膜表面に、傷跡が見られるもの。

#### 【0118】清掃性の評価

被膜の塗布された部材を、10分間常温の水中に侵せさせた後、ジャージ綿の布で被膜表面を拭いて、拭いた跡を観察して評価する。

○；膜表面に、布の繊維の残りや、傷が全く見られないもの。

×；膜表面に、布の繊維の残りや、傷がかなり目立つもの。

#### 【0119】被膜強度の評価

被膜の塗布された部材を25℃、40～60%RHの雰囲気下で3時間以上放置した後、その被膜面の鉛筆引っかき値測定を行い、その結果により被膜強度を評価する。評価方法は、JIS K 5400に規定する鉛筆引っかき値測定に記載された通りの方法で行った。

#### 【0120】ジルコニア粒子の平均粒子径測定

前記加熱ジルコニア溶液中のジルコニア平均粒子径を、ダイナミック光散乱光度計DLS-600（大塚電子製）により測定して求める。この求めた値が、コーティング組成物中のジルコニアの平均粒子径となる。

#### 【0121】色差（ΔE）測定による評価

被膜の塗布された部材表面の変色度合いを、Σ80Color Measuring System（日本電色工業株式会社製）により、部材表面の色差（ΔE）として測定する。ΔEによる評価の目安。

◎；ΔE<1；全く変色がない被膜変色のレベル。

○；1≤ΔE<2；被膜が塗装されていない部材と比較した場合、少し変色した事がわかるが、実用上気にならない被膜変色のレベル。

△；2≤ΔE<3；少し変色が気になる被膜変色のレベル。

×；3≤ΔE；変色がかなり顕著な被膜変色のレベル。

【0122】コーティング液作成後2日目の粘度の評価  
コーティング液の粘度は、時間による変化が少なければ少ない程よく、その粘度範囲もカーテンコーターを使用する場合は、0.1～1Pa・sが最適である。コーティング液作成後2日目の粘度測定による評価の目安。粘度は、B形粘度計（形式BL、株式会社東京計器製）により測定

；0.1Pa・s≤作成後2日目のコーティング液粘度<0.5Pa・s；コーティング液として十分な粘度

△；0.5Pa・s≤作成後2日目のコーティング液粘度<1Pa・s；コーティング液として保存性が十分でないが、カーテンコーターには十分使用できる粘度

×；1Pa・s≤作成後2日目のコーティング液粘度；コーティング液として不十分な粘度

#### 【0123】コーティング液内気泡の消泡性能の評価

コーティング液をカーテンコーターのような量産用のコーティングマシンに投入してコーティングを行う場合、該コーティング液に泡が入り込み易かったり、一度入った後、抜けにくかったりするような事がある。この場合、コーティング後に泡が被膜内に残るといった外観上の弊害が生じる事があるため、該コーティング液を使った場合でも泡が消え易くなる消泡作用のあるものが必要となる。

#### 消泡作用の目安

コーティング液を100mlビーカーに80ml入れ、さらに長さ3cm、幅3mmクラスの攪拌子を入れて、多連式マグネティックスターラーF-600型（株式会社マイクロ製）で1分間に1500回の回転スピードで5分間攪拌する。攪拌後、液から泡が抜けているかどうかを見る。

；攪拌後、泡が全く入っていない状態。

△；攪拌後、泡が入っているが、10秒以内にすべて抜ける状態。

×；攪拌後、泡が入り、30分経っても泡が抜けない状態。

#### 【0124】コーティング液による配管腐食の可能性評価

コーティング液をコーティングマシン等でコーティングする際、ステンレス配管の場合でも、配管やその他の接触する金属部分を腐食する可能性がある。そのため、使用する機械の耐久性に問題が生じる場合がある。そこで、コーティング液を100mlビーカーに80ml入れ、そこに長さ5cm、幅2cm厚さ3mmクラスの大きさのステンレス配管と同じ材質の部材（ステンレスSUS316）を入れて、1週間保持する。1週間後その外観の変化を見る。

#### コーティング液による配管腐食の可能性評価の目安

；外観に変化無く、通常のコーティングマシンによる塗装が可能。

×；外観に変化が見られるため、通常のコーティングマシンによる塗装が不可能。

#### 【0125】碁盤目テープ法による付着性の評価（耐湿性試験）

被膜の塗布された部材を、60℃の温水中に3時間侵せさせた後、常温水中に16時間侵せさせて、十分乾かした後、碁盤目テープ法により被膜の部材への付着性を見る試験を行った。評価方法は、JIS K 5400に規定する塗料一般試験法の付着性を見る試験である碁盤目テープ法に記載された通りの方法で行った。

◎；膜表面に、剥れた個所が全く見られないもの。

○；膜表面に、剥れた個所が100個中10個未満のもの。

△；膜表面に、剥れた個所が100個中10個～20個のもの。

×；膜表面に、剥れた個所が100個中21個以上のもの。



の。

【0126】

【実施例1】ジルコニウムZrN（第一稀元素化学工業製）；98.5gと水147.3gを加えて5分間攪拌した後、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；60gを混入し、その溶液がpH3.0になるまで攪拌する。その後、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を密閉したガラス瓶に移し、移した溶液を95℃のオーブン（DK-400、ヤマト科学製）内でマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら5時間反応させる。そして、常温（25℃）で1カ月間静置する。（以後A1液と称する。）そして、この溶液にイオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；20gを再度混入し、その溶液がpH4.0になるまで攪拌して、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、常温（25℃）で1時間静置する。（以後A2液と称する。）一方、PVA-105（平均重合度：500、完全ケン化型；ケン化価：98~99%）（クラレ製）；10gに水；90gを加え、90℃の条件下で5時間攪拌し、ポリビニルアルコールを溶解させる。（以後C1液と称する。）そして、A2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得る。このコーティング液を鏡の片面にアプリケーターで1回重ねてコーティングし、オーブン（DK-400、ヤマト科学製）で、150℃で25分間加熱・乾燥したところ、透明なコーティング膜（膜厚：8μm）が得られた。

【0127】

【実施例2】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得るところで、A2液：80gを、A2液：75gにする事以外、実施例1と同じ。

【0128】

【実施例3】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得るところで、A2液：80gを、A2液：70gにする事以外、実施例1と同じ。

【0129】

【実施例4】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得るところで、A2液：80gを、A2液：65gにする事以外、実施例1と同じ。

【0130】

【実施例5】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液

を得るところで、A2液：80gを、A2液：60gにする事以外、実施例1と同じ。

【0131】

【実施例6】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得るところで、A2液：80gを、A2液：85gにする事以外、実施例1と同じ。

【0132】

【実施例7】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得るところで、A2液：80gを、A2液：90gにする事以外、実施例1と同じ。

【0133】

【実施例8】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得るところで、A2液：80gを、A2液：95gにする事以外、実施例1と同じ。

【0134】

【実施例9】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得るところで、A2液：80gを、A2液：100gにする事以外、実施例1と同じ。

【0135】

【実施例10】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得るところで、A2液：80gを、A2液：105gにする事以外、実施例1と同じ。

【0136】

【実施例11】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得るところで、A2液：80gを、A2液：110gにする事以外、実施例1と同じ。

【0137】

【実施例12】実施例1のA2液を作る行程を、A1液に、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）を混入し、その溶液がpH3.0になるまで攪拌して、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、常温（25℃）で1時間静置する行程に代える事と、A2液とC1液、水、エタノールの4つの溶液を混合するところを、A2液：80gとC1液：100g、水：112gの3つの溶液を混合する事に代える以外、実施例1と同じ

【0138】

【実施例13】実施例1のA2液を作る行程を、A1液

に、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；20gを混入し、その溶液がpH3.5になるまで攪拌して、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、常温（25℃）で1時間静置する行程に代える事と、実施例1のA2液とC1液、水、エタノールの4つの溶液を混合するところを、A2液：80gとC1液：100g、水：112gの3つの溶液を混合する事に代える以外、実施例1と同じ。

#### 【0139】

【実施例14】実施例1のA2液を作る行程を、A1液に、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；20gを混入し、その溶液がpH2.5になるまで攪拌して、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、常温（25℃）で1時間静置する行程に代える事と、A2液とC1液、水、エタノールの4つの溶液を混合するところを、A2液：80gとC1液：100g、水：112gの3つの溶液を混合する事に代える以外、実施例1と同じ

#### 【0140】

【実施例15】実施例1のA1液を作る行程を、ジルコゾールZN（第一稀元素化学工業製）；98.5gと水147.3gを加えて5分間攪拌した後、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；60gを混入し、その溶液がpH3.0になるまで攪拌してから、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を密閉したガラス瓶に移し、移した溶液を95℃のオーブン（DK-400、ヤマト科学製）内でマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら5時間反応させるところで、3%アンモニア水を0.13g添加する行程に代える事以外、実施例1と同じ

#### 【0141】

【実施例16】実施例1のA1液を作る行程を、ジルコゾールZN（第一稀元素化学工業製）；98.5gと水147.3gを加えて5分間攪拌した後、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；60gを混入し、その溶液がpH3.0になるまで攪拌してから、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を密閉したガラス瓶に移し、移した溶液を95℃のオーブン（DK-400、ヤマト科学製）内でマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら5時間反応させるところで、3%過酸化水素水を0.13g添加する行程に代える事以外、実施例1と同じ

#### 【0142】

【実施例17】実施例1のA1液を作る行程を、ジルコゾールZN（第一稀元素化学工業製）；98.5gと水147.3gを加えて5分間攪拌して得られた9%硝酸ジルコニウム溶液：80gと、硝酸イットリウム（和光純薬製）；4gと水：36gとで得られた硝酸イットリウム溶液とを5分間混合攪拌したものをイオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；60gを混入し、その溶液

がpH3.0になるまで攪拌した後、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を密閉したガラス瓶に移し、移した溶液を95℃のオーブン（DK-400、ヤマト科学製）内でマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら5時間反応させる行程に代える事と、A2液とC1液、水、エタノールの4つの溶液を混合して、透明なコーティング膜（膜厚：8μm）が得られるところを、A2液：80gとC1液：100g、水：28g、エタノール：28gの4つの溶液を混合する事で透明なコーティング膜（膜厚：12μm）が得られる事に代える以外、実施例1と同じ

#### 【0143】

【実施例18】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合する行程に、さらに酢酸ジルコニール（第一稀元素化学工業製）；80gと水145gを加えて5分間攪拌して調製した溶液（以後B1液と称する。）を1g添加する行程を加えた以外、実施例1と同じ

#### 【0144】

【実施例19】ジルコゾールZN（第一稀元素化学工業製）；98.5gと水147.3gを加えて5分間攪拌した後、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；60gを混入し、その溶液がpH3.0になるまで攪拌する。その後、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を密閉したガラス瓶に移し、移した溶液を95℃のオーブン（DK-400、ヤマト科学製）内でマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら5時間反応させる。そして、常温（25℃）で1カ月間静置してA1液を調製する。また、酢酸ジルコニール（第一稀元素化学工業製）；80gと水145gを加えて5分間攪拌してB1液を調製する。次に、A1液：100gとB1液：8gを混合し、5分間攪拌する。そして、この溶液にイオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；20gを混入し、その溶液がpH4.0になるまで攪拌して、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、常温（25℃）で1時間静置する。（以後AB1液と称する。）一方、PVA-105（平均重合度：500、完全ケン化型；ケン化価：98~99%）（クラレ製）；10gに水：90gを加え、90℃の条件下で5時間攪拌し、ポリビニルアルコールを溶解させてC1液を調製する。そして、AB1液：80gとC1液：100g、B1液：1g、水：56g、エタノール：56gの5つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液が得られた。このコーティング液を鏡の片面にアプリケーションで1回重ねてコーティングし、オーブン（DK-400、ヤマト科学製）で、150℃で25分間加熱・乾燥したところ、透明なコーティング膜（膜厚：8μm）が得られた。

#### 【0145】

【実施例 20】実施例 1 の A 1 液を作る行程を、ジルコゾール ZN（第一稀元素化学工業製）；98.5g と水 147.3g を加えて 5 分間攪拌した後、イオン交換樹脂 WA-20（三菱化成製）；60g を混入し、その溶液が pH 3.0 になるまで攪拌してから、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を密閉したガラス瓶に移し、移した溶液を 95℃ のオープン（DK-400、ヤマト科学製）内でマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら 10 時間反応させる行程に代える以外、実施例 1 と同じ。

【0146】

【実施例 21】実施例 1 の A 1 液を作る行程を、ジルコゾール ZN（第一稀元素化学工業製）；98.5g と水 147.3g を加えて 5 分間攪拌した後、イオン交換樹脂 WA-20（三菱化成製）；60g を混入し、その溶液が pH 3.0 になるまで攪拌してから、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を密閉したガラス瓶に移し、移した溶液を 95℃ のオープン（DK-400、ヤマト科学製）内でマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら 15 時間反応させる行程に代える事以外、実施例 1 と同じ。

【0147】

【実施例 22】実施例 1 の A 2 液：80g と C 1 液：100g、水：56g、エタノール：56g の 4 つの溶液を混合する行程に、A 2 液を 60g にすることと、コロイダルシリカのスノーテックス OUP（粒子径：40～100、鎖状、日産化学工業製）30g を混合する行程を加えた以外、実施例 1 と同じ

【0148】

【実施例 23】実施例 1 の A 2 液：80g と C 1 液：100g、水：56g、エタノール：56g の 4 つの溶液を混合する行程に、ホルムアルデヒド（和光純薬製）40g を混合する行程を加えた以外、実施例 1 と同じ

【0149】

【実施例 24】得られたコーティング液を鏡に 1 回重ねて塗る際、あらかじめ鏡の表面を、ジャージ綿で湿らせたママレモン（花王製）の 10% 溶液で良く洗った後、その後水で洗浄して鏡表面からママレモンを洗い落とす作業をし、鏡表面にコーティング液を塗る。それ以外の行程は、実施例 1 と同じ。

【0150】

【実施例 25】得られたコーティング液を鏡に 1 回重ねて塗る際、あらかじめ鏡の表面を、ジャージ綿で湿らせたセリア液で磨き、その後水で洗浄して鏡表面からセリアを洗い落とす作業をし、鏡表面にコーティング液を塗る。セリア液は、ミレック A（三井金属鉱業製）を、100g を、水；900g に混合して得られた懸濁液である。それ以外の行程は、実施例 1 と同じ。

【0151】

【実施例 26】得られたコーティング液を鏡に 1 回重ね

て塗る際、あらかじめ鏡の表面を、ジャージ綿に湿らせた水酸化ナトリウム（和光純薬製）の 10% 水溶液で良く洗った後、その後水で洗浄して鏡表面から水酸化ナトリウムを洗い落とす作業をし、鏡表面にコーティング液を塗る。それ以外の行程は、実施例 1 と同じ。

【0152】

【実施例 27】得られたコーティング液を鏡に 1 回重ねて塗る際、あらかじめ鏡の表面を、コロナ放電表面処理装置（AG1-021S 型；春日電機株式会社製）により、コロナ放電して、鏡表面にコーティング液を塗る。それ以外の行程は、実施例 1 と同じ。

【0153】

【実施例 28】次に本発明に係わる鏡の本製造方法の一例を説明する。この例は、鏡のみに限定されるものではなく、その製造方法もここで説明される方法に限定されるものではない。図 2 は鏡製造装置である。実施例 19 に従って作成されたものと同一の組成のコーティング液を少なくとも 30 リットル調製する。最初に、厚み 5mm の鏡を準備し、部材を移動させるベルトコンベヤ

(①) の末端に置く。次に、ローラーベルトを 1m/分クラスのスピードで動かし、前処理蒸気洗浄装置 (②) に通す。これにより、鏡表面に 100℃ 近い温度の蒸気を吹き付け、鏡表面の手の指紋といった汚れの脱脂を行う。その後、純水洗浄装置 (③) に通す。ここでは、蒸気洗浄で洗った鏡の表面に、純水を吹き付けて、洗浄後の汚水を洗い流す。更に、水切り用エアナイフ装置

(④) に通して、鏡表面に残った水分を吹き飛ばして、簡易乾燥をする。次に塗装行程に移る。塗装はカーテンコーティング装置であるフローコーター（アネスト岩田製）(⑤) で行う。この装置は、前記コーティング液を貯槽タンクに溜め、バイキングポンプで配管を循環させて、該コーティング液を細長いスリット状の穴からカーテン状の滝のようにして落とし、その下のところに、基材である鏡を専用のコンベヤを使って、ある一定のスピードで通し、該コーティング液をその基材上にある一定の量ずつ乗せていく。これで塗装は終了する。この時の乗せる量は、コーティング液の組成にもよるが、実施例 19 の液では、0.06m<sup>2</sup> 当たり 15g が望ましい。

次に加熱・乾燥行程に移る。最初間接加熱炉 (⑥) により、100℃、20 分間の加熱条件で徐々に塗装後のコーティング液中の溶媒を蒸発させる。そして、本加熱炉 (⑦) により、150℃、25 分間の加熱条件で被膜の乾燥を行う。次に後処理蒸気洗浄行程に移る。本加熱炉から出てきた部材を後処理蒸気吹き付け装置 (⑧) に導き、前処理蒸気洗浄装置 (②) と同様に、部材上の被膜に 100℃ 近い温度の蒸気を吹き付け、被膜を膨潤させる事を目的とした行程である。この行程を経る事で被膜の防曇性能が発現し易くなる。そして、前処理と同様に、冷却水装置とエアナイフ装置を経て、防曇鏡が完成する。塗布する方法としては本実施例のカーテンコー

ティング法に限られるものではないが、この方法は、1 m<sup>2</sup>クラスの大型鏡のような単板においても膜厚みをほぼ一定にして塗装する事が可能であり、しかも短時間に大量に生産できるという長所がある。

#### 【0154】

【実施例29】オープン（DK-400、ヤマト科学製）で、150℃で25分間の加熱・乾燥の行程に対して、150℃で10分間加熱、次に被膜が常温になるまで自然放置、最後に150℃で20分間加熱といった1コート2ベーク法の加熱行程に代える事以外は、実施例19と同じ。

#### 【0155】

【実施例30】オープン（DK-400、ヤマト科学製）で、150℃で25分間の加熱・乾燥の行程に対して、遠赤外線ランプを鏡の裏から当てて、被膜の表面温度が150℃になるように、放射温度計（IT-530S；堀場製作所製）で測りながら5分間当てる事以外、実施例19と同じ。

#### 【0156】

【実施例31】実施例19と同じようにして作成した0.06m<sup>2</sup>（200×300）の鏡を、水をいっぱい入れた40リットルバケツの中に10分間入れる浸水行程を追加したもの。

#### 【0157】

【実施例32】実施例19と同じようにして作成した0.06m<sup>2</sup>（200×300）の鏡に、蒸気発生装置（ボイラー）により発生させた100℃近い温度の蒸気を20秒間当てる行程を追加したもの。

#### 【0158】

【比較例1】エチルシリケート40（コロコート社製）；0.3gとシランカップリング剤SH6040（東レダウコーニング社製）；0.46g、2N-HCl；0.01g、アルミニウムイソプロポキシド；0.05g、35% HCl；0.04g、水0.09g、エタノール；0.40g、N、N-ジメチルベンジルアミン；0.01gを加えて25℃で10分間攪拌して得られた溶液に、25%ポリアクリル酸水溶液（数平均分子量：130,000）；20.04gと、メタノール；178.60gを混合して得られた溶液を添加し、25℃で2分間攪拌して透明なコーティング液を得た。このコーティング液を鏡の片面にアプリケーションで1回重ねてコーティングし、オープン（DK-400、ヤマト科学製）で、150℃で25分間加熱・乾燥したところ、透明なコーティング膜（膜厚；8μm）が得られた。

#### 【0159】

【比較例2】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得るところで、A2液：80gを、A2液：115gにする事以外、実施例1と同じ。

#### 【0160】

【比較例3】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液を得るところで、A2液：80gを、A2液：55gにする事以外、実施例1と同じ。

#### 【0161】

【比較例4】ジルコソールZN（第一稀元素化学工業製）；98.5gと水147.3gを加えて5分間攪拌した後、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；60gを混入し、その溶液がpH3.0になるまで攪拌する。その後、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を密閉したガラス瓶に移し、移した溶液を95℃のオープン（DK-400、ヤマト科学製）内でマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら5時間反応させる。そして、常温（25℃）で24時間静置してA1液を調製する。そして、この溶液にイオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；20gを再度混入し、その溶液がpH4.0になるまで攪拌して、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、常温（25℃）で1時間静置してA2液を調製する。一方、PVA-105（平均重合度：500、完全ケン化型；ケン化価：98～99%）（クラレ製）；10gに水；90gを加え、90℃の条件下で5時間攪拌し、ポリビニルアルコールを溶解させる。（以後C1液と称する。）そして、A2液：80gとC1液：100g、水：112gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液が得られる。このコーティング液を鏡の片面にアプリケーションで1回重ねてコーティングし、オープン（DK-400、ヤマト科学製）で、150℃で25分間加熱・乾燥したところ、透明なコーティング膜（膜厚；8μm）が得られた。

#### 【0162】

【比較例5】A1液を作成する際、ジルコソールZN（第一稀元素化学工業製）を酸塩化ジルコニウム（第一稀元素化学工業製）に代える事と、A2液とC1液、水、エタノールの4つの溶液を混合するところを、A2液：60gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合する事に代えた以外、実施例1と同じ調製方法でコーティング膜を得る。

#### 【0163】

【比較例6】C1液を作成する際、PVA-105（平均重合度：500、完全ケン化型；ケン化価：98～99%）（クラレ製）；10gに水；90gを加え、90℃の条件下で5時間攪拌し、ポリビニルアルコールを溶解させて得られた溶液を、ポリアクリル酸25wt%水溶液（数平均分子量；30万；和光純薬製）40gに水；60gを加え、常温で0.5時間攪拌して得られた溶液に代える事以外、実施例1と同じ調製方法でコーティング膜を得る。

【0164】

【比較例7】C1液を作成する際、ポリビニルアルコールとしてPVA-105（平均重合度：500、部分ケン化型；ケン化価：98～99%）（クラレ製）を、PVA-205（平均重合度：500、完全ケン化型；ケン化価：86.5～89.5%）（クラレ製）に代える事以外、実施例1と同じ調製方法でコーティング膜を得る。

【0165】

【比較例8】A2液を作る際、A1液に、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；20gを混入し、その溶液がpH2.0になるまで攪拌して、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、常温（25℃）で1時間静置する事と、A2液とC1液、水、エタノールの4つの溶液を混合するところを、A2液：80gとC1液：100g、水：112gの3つの溶液を混合する事に代える以外、実施例1と同じ

【0166】

【比較例9】A1液、A2液を作る際、ジルコゾールZN（第一稀元素化学工業製）；98.5gと水147.3gを加えて5分間攪拌した後、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；60gを混入し、その溶液がpH4.0になるまで攪拌してから、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を、A2液として使用する事以外、実施例1と同じ。

【0167】

【比較例10】A1液を作る際、ジルコゾールZN（第一稀元素化学工業製）；98.5gと水147.3gを加えて5分間攪拌した後、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；60gを混入し、その溶液がpH3.0になるまで攪拌してから、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を密閉したガラス瓶に移し、移した溶液を95℃のオープン（DK-400、ヤマト科学製）内でマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら5時間反応させるところで、3%水酸化ナトリウムを0.13g添加する事以外、実施例1と同じ

【0168】

【比較例11】A2液とC1液、水、エタノールの4つの溶液を混合するところを、A2液：80gとC1液：100g、水：28g、エタノール：28gの4つの溶液を混合し、常温（25℃）で30分攪拌し、コーティング液が得られ、その液により透明なコーティング膜（膜厚：12μm）が得られる事に代える以外、実施例1と同じ

【0169】

【比較例12】実施例1のA1液を作る行程を、ジルコ\*

\*ゾールZN（第一稀元素化学工業製）；98.5gと水147.3gを加えて5分間攪拌した後、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；60gを混入し、その溶液がpH3.0になるまで攪拌してから、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を密閉したガラス瓶に移し、移した溶液を95℃のオープン（DK-400、ヤマト科学製）内でマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら2時間反応させる事に代える以外、実施例1と同じ。

【0170】

【比較例13】実施例1のA1液を作る行程を、ジルコゾールZN（第一稀元素化学工業製）；98.5gと水147.3gを加えて5分間攪拌した後、イオン交換樹脂WA-20（三菱化成製）；60gを混入し、その溶液がpH3.0になるまで攪拌してから、その溶液とイオン交換樹脂とをデカンテーションで分け、その分けた溶液を密閉したガラス瓶に移し、移した溶液を95℃のオープン（DK-400、ヤマト科学製）内でマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら20時間反応させる事にかえる以外、実施例1と同じ。

【0171】

【比較例14】実施例1のA2液：80gとC1液：100g、水：56g、エタノール：56gの4つの溶液を混合する行程に、A2液を60gにすることと、アルミナゾルー520（粒子径：10～20nm、棒～粒状、日産化学工業製）30gを混合する行程を加えた以外、実施例1と同じ

【0172】

【比較例15】オープン（DK-400、ヤマト科学製）で、150℃で25分間の加熱・乾燥の行程に対して、遠赤外線ランプを鏡の表（塗装面）から当てて、被膜の表面温度が150℃になるように、放射温度計（IT-530S；堀場製作所製）で測りながら5分間当てる事以外、実施例19と同じ。

【0173】

【比較例16】オープン（DK-400、ヤマト科学製）で、150℃で25分間の加熱・乾燥の行程に対して、電熱ヒーターを鏡の裏から当てて、被膜の表面温度が150℃になるように、放射温度計（IT-530S；堀場製作所製）で測りながら5分間当てる事以外、実施例19と同じ。

【0174】表1に実施例1～32及び比較例1～10の色差（ΔE）測定評価及び耐アルカリ性能評価を示す。

【0175】

【表1】

	[a] / [b]	コーティング 液のpH	色差 ( $\Delta E$ ) 測定による評 価	耐アルカリ性 性能評価方法 1	耐アルカリ 性能評価方 法 2
実施例 1	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 2	0.27	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 3	0.25	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 4	0.23	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 5	0.21	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 6	0.30	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 7	0.32	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 8	0.34	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 9	0.36	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 10	0.37	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 11	0.39	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 12	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 13	0.29	3	○	○	$\Delta$
実施例 14	0.29	3.5	○	○	$\Delta$
実施例 15	0.29	2.5	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 16	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 17	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 18	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 19	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 20	0.29	4	○	○	$\Delta$
実施例 21	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 22	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 23	0.29	4	○	○	$\Delta$
実施例 24	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 25	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 26	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 27	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 29	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
実施例 30	0.29	4	○	○	$\Delta$
実施例 31	0.29	4	○	○	$\Delta$
実施例 32	0.29	4	○	○	$\Delta$
比較例 1	-	4	○	○	$\Delta$
比較例 2	0.41	4	×	○	$\Delta$
比較例 3	0.20	4	○	○	$\Delta$
比較例 4	0.29	4	○	○	$\Delta$
比較例 5	0.29	4	○	○	$\Delta$
比較例 6	-	4	○	○	$\Delta$
比較例 7	0.33	4	×	○	$\Delta$
比較例 8	0.29	2	×	○	$\Delta$
比較例 9	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
比較例 10	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
比較例 11	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
比較例 12	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
比較例 13	0.29	4	$\Delta$	○	$\Delta$
比較例 14	0.29	4	○	○	$\Delta$
比較例 15	0.29	4	○	○	$\Delta$
比較例 16	0.29	4	○	○	$\Delta$

【0176】表1より、コーティング液のpHを2.5以上にする事や、コロイダルシリカのような無機酸化物の追加、その他加熱・乾燥方式として1コート2ベーク法を用いることで被膜の色差( $\Delta E$ )を下げられ、変色の防止が可能となることがわかった。その他、ホルムアルデヒドの添加により、被膜の耐アルカリ性能も向上\*40

\*することがわかった。

【0177】表2に実施例1~32及び比較例1~16の耐酸性能評価、防曇性能評価、外観の評価、耐水性の評価、及び清掃性の評価を示す。

【0178】

【表2】

	耐酸性能評価	防曇性能評価	外観の評価	耐水性の評価	清掃性の評価
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○	○
実施例 11	○	○	○	○	○
実施例 12	○	○	○	○	○
実施例 13	○	○	○	○	○
実施例 14	○	○	○	○	○
実施例 15	○	○	○	○	○
実施例 16	○	○	○	○	○
実施例 17	○	○	○	○	○
実施例 18	○	○	○	○	○
実施例 19	○	○	○	○	○
実施例 20	○	○	○	○	○
実施例 21	○	○	○	○	○
実施例 22	○	○	○	○	○
実施例 23	○	○	○	○	○
実施例 24	○	△	○	○	○
実施例 25	○	○	○	○	○
実施例 26	○	○	○	○	○
実施例 27	○	○	○	○	○
実施例 29	○	○	○	○	○
実施例 30	○	○	○	○	○
実施例 31	○	○	○	○	○
実施例 32	○	○	○	○	○
比較例 1	○	△	×	△	△
比較例 2	○	○	○	△	△
比較例 3	○	○	○	△	×
比較例 4	○	△	○	△	×
比較例 5	○	○	○	△	○
比較例 6	○	○	○	△	○
比較例 7	○	○	△	△	×
比較例 8	○	○	△	△	○
比較例 9	○	○	△	△	○
比較例 10	○	○	△	△	○
比較例 11	○	○	△	△	○
比較例 12	○	○	△	△	○
比較例 13	○	○	△	△	○
比較例 14	○	○	△	△	○
比較例 15	○	○	○	×	×
比較例 16	○	○	○	○	×

【0179】表2より、前記組成物に触媒や、イットリウム塩を添加することと、被膜作成後該被膜の浸水操作を行うことにより、防曇性能が向上することがわかった。また、セリア含有液等の基材洗浄により被膜の外観が向上することが分かった。その他、前記組成物の

[a] / [b1] の値によって、被膜の清掃性や外観が異なり、被膜として [a] / [b1] の値に最適条件があることがわかった。

\*

\* 【0180】表3に実施例1～32及び比較例1～16の被膜強度の評価、コーティング液内気泡の消泡性能評価、コーティング液による配管腐食の可能性評価、コーティング液作成2日目の粘度の評価、及び基盤目テープ法による付着性の評価を示す。

【0181】

【表3】



	被膜強度の評価	コーティング液内気泡の消泡性能の評価	コーティング液による配管腐食の可能性評価	コーティング液作成後2日目の粘度の評価	塗布方法による付着性の評価(耐湿性試験)	ジルコニア粒子の平均粒子径 (nm)
実施例 1	4H	○	○	△	○	4
実施例 2	4H	○	○	△	○	4
実施例 3	4H	○	○	△	○	4
実施例 4	3H	○	○	△	○	4
実施例 5	2H	○	○	△	○	4
実施例 6	4H	○	○	△	○	4
実施例 7	4H	○	○	△	○	4
実施例 8	3H	○	○	△	○	4
実施例 9	3H	○	○	△	○	4
実施例 10	2H	○	○	△	○	4
実施例 11	2H	×	○	△	○	4
実施例 12	4H	×	○	○	×	4
実施例 13	3H	×	○	△	△	4
実施例 14	4H	×	○	○	×	4
実施例 15	4H	○	○	△	○	4
実施例 16	4H	○	○	△	○	4
実施例 17	4H	○	○	×	○	4
実施例 18	4H	×	○	○	○	4
実施例 19	4H	○	○	○	○	4
実施例 20	4H	○	○	△	○	0.5
実施例 21	4H	○	○	△	○	1
実施例 22	4H	○	○	△	○	4
実施例 23	4H	○	○	△	○	4
実施例 24	4H	○	○	△	○	4
実施例 25	4H	○	○	△	○	4
実施例 26	4H	○	○	△	○	4
実施例 27	4H	○	○	△	○	4
実施例 28	4H	○	○	○	○	4
実施例 29	4H	○	○	○	○	4
実施例 30	4H	○	○	○	○	4
実施例 31	4H	○	○	○	○	4
実施例 32	4H	○	○	○	○	4
比較例 1	2H	×	○	○	○	-
比較例 2	H	○	○	△	×	4
比較例 3	H	○	○	△	△	4
比較例 4	4H	×	○	△	△	4
比較例 5	4H	○	×	○	○	4
比較例 6	H	○	○	○	×	4
比較例 7	3H	○	○	○	△	4
比較例 8	2H	×	○	○	×	4
比較例 9	2H	○	○	×	○	4
比較例 10	4H	○	○	△	○	4
比較例 11	2H	○	○	×	○	4
比較例 12	3H	○	○	×	○	0.2
比較例 13	3H	○	○	△	○	47
比較例 14	4H	○	○	△	○	4
比較例 15	3H	○	○	○	○	4
比較例 16	3H	○	○	○	○	4

【0182】表3より、前記組成物の [a] / [b1] の値によって、被膜強度が異なり、被膜として [a] /

[b1] の値に最適条件があることがわかった。また、エタノールのような有機溶媒の添加量は、コーティング液の消泡作用には不可欠だが、その添加量によっては、粘度が上昇し、液粘度の安定性がなくなることがわかった。そのため、その対策として、オキシ酢酸ジルコニウムによる該組成物やジルコニウム化合物への添加が有効な方法であることがわかった。また、被膜の基材への付着性に対しても、セリア含有液等による基材洗浄や、コロナ放電表面処理、前記コーティング液の pH の調節が各々効果的である事がわかった。

#### 【0183】

【発明の効果】前記のような方法で吸水性コーティング組成物を調製し、それを基材に塗工して塗工膜を作成することで、耐アルカリ性能、耐酸性が高く、防曇性能\*

\*や、流動性、外観等の良好な複合材料を作成することができる。

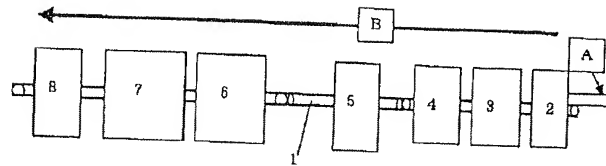
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】フローコーターによる鏡への吸湿膜製造装置の構成図

#### 【符号の説明】

- 1 : コンベヤベルト
- 2 : 前処理蒸気洗浄装置
- 3 : 純水洗浄装置
- 4 : 水きり用エアナイフ装置
- 5 : フローコーター
- 6 : 間接加熱炉
- 7 : 本加熱炉
- 8 : 後処理蒸気吹き付け装置
- A : 鏡
- B : 鏡又は、部材の進行方法

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C O 8 K 3/36

C O 8 K 3/36

4 J 0 3 8

5/07

5/07

5/098

5/098

5/56

5/56

7/18

7/18

C O 8 L 29/04

C O 8 L 29/04

A

G O 2 B 1/10

G O 2 B 5/08

Z

5/08

1/10

Z

F ターム (参考) 2H042 DA10 DA11 DA12 DB11 DE00

DE01 DE08

2K009 BB11 CC02 CC03 CC09 EE02

EE05

4D075 AC14 BB37Z BB49X BB65X

BB79X CA02 CA34 CA39

CA40 DA03 DA06 DB13 DB31

EC10

4F100 AA02A AA17A AA20A AA27A

AH08A AK01A AK21A AT00B

BA02 DE01A EH46B EH462

EJ08B EJ082 EJ43B EJ55B

EJ551 EJ64B EJ68B EJ681

EJ85B EJ852 GB07 GB08

GB32 GB90 JB01 JB05B

JB07 JD15 JD15A JK14

JL06 JL08A JN01 JN01A

JN01B YY00A

4J002 BE021 DE096 EE019 EG048

EZ006 FA086 FD016 FD207

GH00 HA08

4J038 CE021 HA156 HA216 HA306

JA31 JC38 KA04 KA06 KA08

NA01 NA04 NA06 NA07 PA01

PA07 PA08 PA19 PB06 PB08

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-053792

(43)Date of publication of application : 19.02.2002

(51)Int.Cl.

C09D129/04  
B05D 5/00  
B32B 27/30  
B32B 31/00  
C08K 3/22  
C08K 3/36  
C08K 5/07  
C08K 5/098  
C08K 5/56  
C08K 7/18  
C08L 29/04  
G02B 1/10  
G02B 5/08

(21)Application number : 2000-239605

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 08.08.2000

(72)Inventor : KETAYAMA MASAYOSHI  
HISADA KEISUKE

## (54) WATER-ABSORBING COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite material having mar resistance, cleanability, anti-fogging performance, and good appearance and, simultaneously, each of anti-fogging performance to retard the time to fog the coated surface, stainproofness hard to be stained, and moisture condensation proofness free of drops of water.

SOLUTION: A member which has high mar resistance and cleanability, and good alkali-resistant performance, acid resistance, anti-fogging performance, external appearance and the like can be produced by rendering the ratio of a zirconyl chelate in a zirconium compound or the composition ratio of zirconia to a vinyl alcohol-containing water absorbing organic polymer an optimum ratio.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Are the surface of a member where it is applied a moisture-absorption-ized constituent, and The (a) zirconium compound, (b) Vinyl alcohol content absorptivity organic polymer and the (c) solvent are included at least, And [a]/[b1] which is a ratio of molar concentration [a] of (a) and molar concentration [b1] of a vinyl alcohol unit which exists in (b) is

in the range of 0.2–0.4, (a) A constituent which contains zirconyl chelate and/or  $\text{ZrO}_2$  in a zirconium compound at least.

[Claim 2]The above [a] The constituent according to claim 1 which has / [b1] in the range of 0.25–0.32.

[Claim 3]The constituent according to claim 1 or 2 in which said solvent is a water content organic solvent.

[Claim 4]The constituent according to any one of claims 1 to 3 in which said zirconyl chelate is oxy zirconium nitrate.

[Claim 5]The constituent according to any one of claims 1 to 4 in which said vinyl alcohol content absorptivity organic polymer contains polyvinyl alcohol at least.

[Claim 6]The constituent according to claim 5 whose saponification degree of said polyvinyl alcohol is not less than 98%.

[Claim 7]The constituent according to any one of claims 1 to 6 whose pH of said constituent is 2.5 or more.

[Claim 8]The constituent according to any one of claims 1 to 7 which generates said  $\text{ZrO}_2$  from zirconyl chelate.

[Claim 9]The constituent according to any one of claims 1 to 8 which includes a catalyst further when generating said  $\text{ZrO}_2$  from zirconyl chelate.

[Claim 10]The constituent according to claim 9 in which said catalysts are ammonia and/or hydrogen peroxide.

[Claim 11]The constituent according to any one of claims 1 to 10 which contains a yttrium salt and/or magnesium salt in said zirconyl chelate further when generating said  $\text{ZrO}_2$  from zirconyl chelate.

[Claim 12]The constituent according to any one of claims 1 to 11 which contains a oxyacetic acid zirconium further.

[Claim 13]The constituent according to any one of claims 1 to 12 which contains a oxyacetic acid zirconium in said zirconyl chelate further when generating said  $\text{ZrO}_2$  from zirconyl chelate.

[Claim 14]The constituent according to any one of claims 1 to 13 having  $\text{ZrO}_2$  with a mean particle diameter of 0.5–40 nm in said constituent.

[Claim 15]The constituent according to any one of claims 1 to 14 mixing a particle-like inorganic oxide in said constituent further.

[Claim 16]The constituent according to claim 15 in which said inorganic oxide is silica.

[Claim 17]The constituent according to any one of claims 1 to 16 mixing formaldehyde in said constituent further.

[Claim 18]The constituent according to any one of claims 1 to 17 which is what gives fog resistance to the surface of a member on which it was applied.

[Claim 19]In the surface of a member on which it was applied, the water of condensation and/or waterdrop of hygroscopic surface moisture adhering to the surface enable water absorption on the surface of a tunic, The constituent according to any one of claims 1 to 17 with which this surface is prevented by this tunic and cloudy weather or darkening are prevented by it by the water of condensation and/or waterdrop of hygroscopic surface moisture.

[Claim 20]The constituent according to any one of claims 1 to 17 which is what gives anti-sweating nature to the surface of a member on which it was applied.

[Claim 21]It is a preparing method of the constituent according to any one of claims 1 to 20, A preparing method of a constituent which generates said  $\text{ZrO}_2$  or is mixed with the above (b) after diluting the aforementioned (a) zirconium compound to the aforementioned (c) solvent and making the pH of the solution or more into 2.5, when mixing said constituent.

[Claim 22]A manufacturing method which is a manufacturing method of a member provided with the moisture absorption-ized surface, applies the constituent according to any one of claims 1 to 20 to a member surface, and includes drying or stiffening this constituent.

[Claim 23]The manufacturing method according to claim 22 which includes washing the surface of a member with a detergent beforehand before applying the constituent according to any one

of claims 1 to 20 to a member surface.

[Claim 24]The manufacturing method according to claim 23 in which said detergent is Seria content liquid.

[Claim 25]The manufacturing method according to claim 22 which includes carrying out hydrophilization of the surface of a member beforehand before applying the constituent according to any one of claims 1 to 20 to a member surface.

[Claim 26]The manufacturing method according to claim 25 in which said hydrophilization is a corona discharge surface treatment.

[Claim 27]The manufacturing method according to claim 22 also with said transparent member and the obtained transparent moisture absorption-ized surface [Claim 28]The manufacturing method according to claim 22 which includes carrying out curtain coating as a coating method of member surface HE of said constituent when applying the constituent according to any one of claims 1 to 20 to a member surface and drying or stiffening this constituent.

[Claim 29]The manufacturing method according to claim 22 which applies the constituent according to any one of claims 1 to 20 to a member surface, and includes carrying out by the one quart 2 baking method in operation of drying or stiffening this constituent.

[Claim 30]The manufacturing method according to claim 22 including putting a heat source on the rear-face side of member surfaces which apply this constituent when applying the constituent according to any one of claims 1 to 20 to a member surface and drying or stiffening this constituent.

[Claim 31]The manufacturing method according to claim 30 in which said heat source is a near-infrared lamp.

[Claim 32]The manufacturing method according to claim 22 which includes flood of this constituent after applying the constituent according to any one of claims 1 to 20 to a member surface and drying or stiffening this constituent.

[Claim 33]The manufacturing method according to claim 32 in which said flood is steam cleaning.

[Claim 34]A member which was obtained by a method according to any one of claims 22 to 33 and by which the surface was moisture-absorption-ized.

[Claim 35]The member according to claim 34 in which said member is a mirror.

[Claim 36]The member according to claim 34 in which said member is a transparent plate-like member.

[Claim 37]The member according to claim 34 in which said member is a transparent lens.

[Claim 38]The member according to claim 34 in which said member is a bright film.

[Translation done.]

#### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the absorptivity coating composition and member

which have the hygroscopicity used mainly by the circumference of water.

[0002]

[Description of the Prior Art]It is what is often experienced for the steam of hot water supply to adhere to the surface, and for the mirror put on a washroom to bloom cloudy easily, concerning the mirror used in the circumference space of water, and to lose the visibility of a reflected figure. In order to solve this, the coating composition of absorptivity is covered to a mirror surface, how to reveal antifog performance can be considered by giving a hygroscopic tunic, and a patent like JP,9-113704,A about the constituent is exhibited now. Hygroscopicity here or moisture absorption-ization is their being absorbed by the coating composition and making it not remain in the surface for example, even if the water of condensation or waterdrop of the steam of hot water supply or hygroscopic surface moisture adheres to a mirror surface, The mirror surface says the thing of the function in which cloudy weather or darkening are prevented by the water of condensation or waterdrop of hygroscopic surface moisture. By the way, the polyacrylic acid in which said patent is one of the absorptivity polymer, for example, The polymer which has an OH radical formed by carrying out the hydrolysis and the polycondensation of the inorganic alkoxide is specified about the coating composition contained respectively, and it also specifies containing a catalyst still like N,N-dimethylbenzylamine in it. As for the tunic created by this, even when a moisture absorption tunic is saturated with moisture from the first, a tunic melts, or moisture absorption performance becomes the tunic provided also with the water resisting property which fault which separates easily and becomes does not produce easily.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the mirror coated with the coating composition with such hygroscopicity produces the problem of causing the fall of the cleaning nature of a mirror surface. With the fall of the cleaning nature said here, when it is exposed, for example to steam etc. and a mirror surface blooms cloudy, in order to take the cloudy weather, the act which wipes the surface with cloth, such as a towel, is generally performed, but. If it is performed with the tunic of a coating composition, the problem that the textiles of a towel remain in a tunic or a tunic gets damaged may arise. It says becoming difficult to carry out cleaning of a mirror surface with such a towel etc., etc. On the contrary, the surface state which is easy to wipe with a towel like an ordinary mirror without a tunic, etc. is said that cleaning nature is high. It is easy the coating composition obtained using the polymer which has an OH radical formed by carrying out the hydrolysis and the polycondensation of the above inorganic alkoxides blowing air bubbles, and there is a tendency which becomes a tunic containing a bubble easily. Therefore, although zirconium salt solution like a zirconium nitrate with few problems of air bubbles or zirconium sulfate is mixed with absorptivity polymer as it is and the method of using it as an absorptivity coating composition is also considered, If the addition of zirconium salt solution tends to be raised and it is going to mix with absorptivity polymer until cleaning nature becomes good, the problem that a tunic colors occurs and it has not resulted in utilization. Although how to create an absorptivity coating composition using the zirconium oxychloride comparatively anxious about discoloration which is not is also considered, this coating composition has a fault which is easy to corrode piping of a coating machine, and is not fit for mass production. In addition, when a zirconium nitrate is mixed with absorptivity polymer as it is like a patent like a U.S. Pat. No. 4,127,682 item, Although it held down to the quantity of the grade which does not discolor the quantity of the zirconium nitrate, it compensated with adding the formaldehyde which is a binder about the insufficiency and the trial which obtains the existing waterproof antifog tunic was performed, This method brings a result which takes the antifog performance of absorptivity polymer extremely, and there is a problem from which only a tunic with insufficient antifog performance is obtained. Moreover, the pencil hardness of these tunics has only 2H order, a possibility of getting damaged with people's nail is high, and there is a fault which is not suitable as a moisture absorption antifog tunic for mirrors which needs damage resistance.

[0004]Then, while giving the hygroscopicity and the water resisting property sufficient in this invention for a tunic with this hygroscopicity and having cleaning nature, and appearance and damage resistance sufficient as a tunic of a mirror or a transparent material, It aims at providing



the member provided with the optimal antifog performance in which antifog time until the tunic surface blooms cloudy has sufficient length to usage, the antifouling property which is not easily stained with dirt, and the anti-sweating nature to which waterdrop is not attached, respectively. [0005]

[Means for Solving the Problem] In the invention according to claim 1 made in order to solve said technical problem. Are the surface of a member where it is applied a moisture-absorption-ized constituent, and A zirconium compound, Vinyl alcohol content absorptivity organic polymer and a solvent are included at least, And  $[a]/[b1]$  which is a ratio of molar concentration  $[a]$  of (a) and molar concentration  $[b1]$  of a vinyl alcohol unit which exists in (b) is in the range of 0.2-0.4, (a) Zirconyl chelate and/or  $ZrO_2$  are included in a zirconium compound at least. (b) vinyl alcohol content absorptivity organic polymer said here means the polymer produced by carrying out copolymerization to other monomers like vinyl acetate, including one or more vinyl alcohol units (refer to the following molecular formula). With molar concentration  $[a]$  of (a) said here. It is the molar concentration in this constituent produced by breaking weight of a zirconium compound in said constituent by a molecular weight of the zirconium compound, Molar concentration  $[b1]$  of a vinyl alcohol unit which exists in (b) is the molar concentration in this constituent produced by breaking weight of only vinyl alcohol in said constituent by a molecular weight of the vinyl alcohol unit. And a value produced by dividing this  $[a]$  by  $[b1]$  is  $[a]/[b1]$ .

[0006]

[Formula 1]



n : 重合度、分子量 : 44. 05

[0007] In this invention, while obtaining a constituent combining a zirconium compound, said absorptivity organic polymer, and a solvent,  $[a] / [b1]$  is in the range of 0.2-0.4, and zirconyl chelate and/or  $ZrO_2$  are included in the (a) zirconium compound at least, and, [ things ] In the field of a water resisting property, or cleaning nature and damage resistance compared with the constituent produced by the tunic produced by coating it making  $[a]/[b1]$  0.2 or less, Even if compared with the constituent indicated to a patent like JP,9-113704,A the quite good result was not only obtained, but obtained instead of the zirconium compound using the polymer which has an OH radical of said inorganic alkoxide origin, there is the feature which improves especially in respect of cleaning nature. Even if compared with the constituent produced by making  $[a]/[b1]$  or more into 0.4, it is improving in respect of tunic intensity and tunic discoloration. Since mixing of the air bubbles to the inside of a coating agent becomes difficult to produce this especially coating composition compared with the constituent obtained instead of the zirconium compound using the polymer which has an OH radical of said inorganic alkoxide origin, There is the feature with few possibilities of spoiling the appearance of the tunic produced by coating it.

[0008] In the invention according to claim 2 made in order to solve said technical problem. It is a constituent which moisture-absorption-izes the surface of a member where it is applied, and is characterized by aforementioned  $[a]/[b1]$  being in the range of 0.25-0.32, including a zirconium compound, vinyl alcohol content absorptivity organic polymer, and a solvent at least.

[0009] In this invention, while obtaining a coating composition combining a zirconium compound, vinyl alcohol content absorptivity organic polymer, and a solvent, The above  $[a]$  when it is made for  $/ [b1]$  to be in the range of 0.25-0.32 and was made to contain zirconyl chelate and/or  $ZrO_2$  in the (a) zirconium compound at least, Aforementioned  $[a]/[b1]$  a tunic produced by coating it 0.25 or less. Or a constituent produced by using 0.32 or more and polymer which has an OH radical of said inorganic alkoxide origin, In order a quite good result was not only to obtain, but for tunic intensity to improve considerably in a field of a water resisting property or cleaning nature compared with a constituent produced by using it instead of a zirconium compound, damage resistance also has the feature which becomes good. Compared with a coating composition obtained by polymer which has an OH radical of said inorganic alkoxide origin, mixing of air bubbles to inside of a coating agent becomes difficult to carry out this constituent, and there is the feature with spoiling [ little ] appearance of a tunic with air bubbles in film production

of this coating composition.

[0010]It is characterized by being the constituent according to claim 1 or 2 in which said solvent is a water content organic solvent in the invention according to claim 3 made in order to solve said technical problem. In this invention, when a solvent is a water content organic solvent, compared with a case of only water or an organic solvent, there is also little change of viscosity and coating fluid into which air bubbles cannot go easily, either is made. Therefore, when coating a member with said constituent, it becomes difficult to produce evil over appearance that air bubbles enter in the tunic, and there is a high effect especially in respect of saying that appearance is maintained at a good state. This effect appears notably, when coating by feeding coating fluid into a coating machine for mass production like a curtain coating machine.

[0011]It is characterized by said zirconyl chelate being oxy zirconium nitrate in the invention according to claim 4 made in order to solve said technical problem. In this invention, when said zirconyl chelate is oxy zirconium nitrate, there is no fault of metaled corrosion compared with zirconium oxychloride, and since there is little influence of piping on a coating machine, an effect of improvement in the endurance of mass production machinery is acquired.

[0012]In the invention according to claim 5 made in order to solve said technical problem, said vinyl alcohol content absorptivity organic polymer contains polyvinyl alcohol at least. In this invention, there is an effect that waterproof performance is especially high, compared with polyacrylic acid which is other absorptivity organic polymer by having used said vinyl alcohol content absorptivity organic polymer as polyvinyl alcohol. A water resisting property said here means performance of a tunic in which tunic intensity does not fall even if fluids, such as water, contact a moisture absorption tunic and are absorbed by the tunic. For example, when the tunic surface is touched by hand after holding underwater a mirror which carried out the coat of the polyvinyl alcohol 1 minute or more and taking it out from there, a phenomenon in which a tunic peels easily is seen. Even if a tunic created combining polyvinyl alcohol and said zirconium compound to it carries out evaluation like [ like the point ], the tunic surface does not separate easily and a tunic with strong tunic intensity is obtained. Thus, also where moisture is absorbed, it is said that the water resisting property of a tunic improved that tunic intensity of a tunic does not fall. There is a high effect also in respect of cleaning nature.

[0013]In the invention according to claim 6 made in order to solve said technical problem, a saponification degree of polyvinyl alcohol is characterized by being not less than 98%. In this invention, by making a saponification degree of polyvinyl alcohol not less than 98%, Even when a raw material which is easy to produce discoloration of a tunic like a oxyzirconium nitrate or oxy zirconium sulfate is used as said zirconium chelate, Compared with a case where polyvinyl alcohol like 90% of a saponification degree is used, it is hard to produce discoloration of a tunic and effective in the transparency of a tunic not being spoiled.

[0014]In the invention according to claim 7 made in order to solve said technical problem, it is characterized by pH of said constituent being 2.5 or more. In this invention, by making pH of said constituent or more into 2.5, compared with a case of being other, it is hard to produce discoloration of a tunic obtained by that cause, and an effect with the transparency of a tunic being spoiled [ little ] and an effect that tunic intensity improves are acquired. This effect appears for a raw material which discoloration of a tunic like a oxyzirconium nitrate or oxy zirconium sulfate tends to carry out notably.

[0015]In the invention according to claim 8 made in order to solve said technical problem, it is characterized by generating said  $ZrO_2$  from zirconyl chelate. In this invention, it is characterized by becoming possible to adjust viscosity of said constituent to viscosity suitable for preservation or mass production coating by generating said  $ZrO_2$  from zirconyl chelate. As a method of preparing said  $ZrO_2$ , what is obtained from solution is suitable, and what is obtained by hydrolysis of zirconyl chelate, zirconium alkoxide, etc. is main as the method. Among these two, in the case of hydrolysis, a polymerization reaction also progresses simultaneously and the latter has the demerit which is easy to condense and is hard to treat. Therefore, it is easy to treat what is obtained by hydrolysis of the former zirconyl chelate, and even if it creates in this constituent using this, there is the strong point from which a transparent solution without worries about

condensation is obtained. Although methods of hydrolysis of zirconyl chelate include various methods, such as heating, application of pressure, and addition of a catalyst, and each is used suitably, in said constituent, it is the most desirable method to heat-treat the solution at temperature of nearly 100 \*\*. Especially this method is effective when a oxyzirconium nitrate and oxy zirconium sulfate are used. Because, even when pH of said constituent is adjusted to pH from which discoloration of a tunic like pH 2.5 does not take place easily, compared with a case where it does not heat-treat, and other methods, it is because a rapid rise of viscosity of liquid accompanying it can be lessened. By the way, discoloration of a tunic is considered for oxidation of vinyl alcohol by nitric acid to be the cause as it is understood from becoming more remarkable as the pH of a zirconium or a solution of  $ZrO_2$  is low. Therefore, if nitric acid which is this cause, or nitrate ion is removed, it will be thought that discoloration of a tunic decreases. Then, in order to remove this nitrate ion, how to use and remove negative ion sympathy resin etc. can be considered, but when it removes too much not much and the pH of solution is raised, a rapid rise of viscosity will be caused. However, since a rapid viscosity rise of this constituent decreases even if it adjusts pH of this constituent the pH to 4 when it removes, once it heats, there is an effect which can be held to stable liquid viscosity. Since viscosity of this liquid moreover changes with cooking time and cooking temperature, viscosity control of this constituent also becomes easy by controlling that condition well. Thus, when a method of generating said  $ZrO_2$  by heat-treatment of zirconyl chelate carries out viscosity control of liquid of this constituent, it turns into an effective method.

[0016]In the invention according to claim 9 made in order to solve said technical problem, when generating said  $ZrO_2$  from zirconyl chelate, a catalyst is further characterized by \*. An effect that antifog performance improves is acquired in this invention, without the former cleaning nature falling by including a catalyst further, when generating said  $ZrO_2$  from zirconyl chelate.

[0017]In the invention according to claim 10 made in order to solve said technical problem, said catalyst is characterized by being ammonia and/or hydrogen peroxide. A tunic which hygroscopicity can maintain quite highly is obtained in this invention, without cleaning nature falling compared with other catalysts, when ammonia and/or hydrogen peroxide are made into a catalyst.

[0018]In the invention according to claim 11 made in order to solve said technical problem, when generating said  $ZrO_2$  from zirconyl chelate, a yttrium salt and/or magnesium salt are further included in said zirconyl chelate, and it is characterized by things. Film thickness can be thickened in this invention, without reducing tunic intensity compared with a case where it does not contain by including a yttrium salt and/or magnesium salt in said zirconyl chelate further, when generating said  $ZrO_2$  from zirconyl chelate. Therefore, it is effective in improving antifog performance, without reducing tunic intensity.

[0019]In the invention according to claim 12 made in order to solve said technical problem, a oxyacetic acid zirconium is included further. In this invention, by including a oxyacetic acid zirconium in said constituent further, viscosity of coating fluid which is a constituent is held to hypoviscosity before and behind 0.1 Pa-s, and it is effective in the ability to achieve stabilization of liquid. Depending on a presentation of coating fluid, viscosity rises remarkably for a short time, rises to viscosity more than 1 Pa and s by neglect of 1 hour after liquid creation, and may be unable to coat a substrate. A oxyacetic acid zirconium has an effect which prevents such a problem.

[0020]In the invention according to claim 13 made in order to solve said technical problem, when generating said  $ZrO_2$  from zirconyl chelate, a oxyacetic acid zirconium is further included in said zirconyl chelate. By generating it to said zirconyl chelate in this invention, including a oxyacetic acid zirconium further, when generating said  $ZrO_2$  from zirconyl chelate, Viscosity of coating fluid which is a constituent is held to hypoviscosity before and behind 0.1 Pa-s, and it is effective in the ability to achieve stabilization of liquid. Although there is an effect in addition of a oxyacetic

acid zirconium like said claim 12 reducing viscosity, and stabilizing it, when it puts in too much, there is demerit which becomes easy to involve in air bubbles into a solution of this constituent. Therefore, there is a limit in addition of said oxyacetic acid zirconium. However, viscosity of liquid can be stabilized, without involving in air bubbles into a solution, when adding and using a oxyacetic acid zirconium by above methods.

[0021]In the invention according to claim 14 made in order to solve said technical problem, it has  $ZrO_2$  with a mean particle diameter of 0.5–40 nm in said constituent. In this invention, while making good transparency of a tunic obtained with this constituent by having  $ZrO_2$  with a mean particle diameter of 0.5–40 nm in said constituent, a phenomenon in which a tunic becomes cloudy can be prevented. If this thing is said in more detail, when using  $ZrO_2$  with a mean particle diameter of not less than 40 nm, a phenomenon in which a tunic becomes cloudy will be seen, but when  $ZrO_2$  not more than it is used, such a problem does not occur. Simultaneously with it,  $ZrO_2$  with a mean particle diameter of 0.5 nm or more has a field which a rapid rise of viscosity of this constituent tends to treat few compared with a thing below it.

[0022]A particle-like inorganic oxide is mixed in said constituent in the invention according to claim 15 made in order to solve said technical problem. a particle-like inorganic oxide said here being an oxide of inorganic systems, such as particle-like silica, alumina, a titania, and zirconia, and saying a thing with mean particle diameter of the range of 5 nm – 200 nm preferably -- as a typical thing -- silica -- sol is raised. In this invention, if a particle-like inorganic oxide is mixed in said constituent, Discoloration of a tunic can be lessened, when a value of  $[a]/[b1]$  which is the composition ratio in this constituent of said zirconium compound can be lowered and a oxyzirconium nitrate and oxy zirconium sulfate are used especially. And fall phenomena, such as the water resisting property etc. of a tunic produced by it, can also be prevented by using as a binder this anxious inorganic oxide of discoloration that is not. From these things, it becomes possible by using this method to obtain a tunic with little discoloration, maintaining a good state of damage resistance paraphrasing \*\*\*\* tunic intensity or cleaning nature.

[0023]In the invention according to claim 16 made in order to solve said technical problem, particle-like silica which has the mean particle diameter of the range of 5 nm – 200 nm in said constituent is mixed. Mixing particle-like silica which has the mean particle diameter of the range of 5 nm – 200 nm in said constituent in this invention, When a oxyzirconium nitrate and oxy zirconium sulfate are used compared with a case of use, such as alumina sol which are other particle-like inorganic oxides, a tunic with little discoloration is obtained maintaining a good state of damage resistance or cleaning nature.

[0024]In the invention according to claim 17 made in order to solve said technical problem, formaldehyde is further mixed in said constituent. In this invention, a tunic whose alkali-proof performance improved is obtained by mixing formaldehyde in said constituent further compared with a case where it is not made above.

[0025]Fog resistance is given to the surface of a member on which said constituent was applied in the invention according to claim 18 made in order to solve said technical problem. Although scattered reflection of the light which unevenness by the waterdrop will generate and insert in a mirror surface if minute waterdrop like steam adheres on the surface of a mirror, for example in the case of a mirror is carried out to fog resistance here and a result which takes the visibility of a reflected figure reflected on a mirror is brought, By applying said constituent on the surface of a member, cloudy weather of a mirror surface is prevented and it says that the visibility of a reflected figure can be held.

[0026]In the invention according to claim 19 made in order to solve said technical problem. In the surface of a member on which said constituent was applied, the water of condensation and/or waterdrop of hygroscopic surface moisture adhering to the surface enable water absorption on the surface of a tunic, by it, this surface is prevented by this tunic and cloudy weather or darkening are prevented by the water of condensation and/or waterdrop of hygroscopic surface moisture. In this invention, by covering a base material surface like a mirror with said constituent, Since the water of condensation and/or waterdrop of hygroscopic surface moisture will reach

absorptivity organic polymer in an absorptivity coating composition which forms a surface layer and will be absorbed, without dewing in a membrane surface, if minute hygroscopic surface moisture like steam touches a membrane surface of a mirror, Cloudy weather or \*\*\*\* can be prevented and the visibility of a reflected figure can be held.

[0027]In the invention according to claim 20 made in order to solve said technical problem, it is characterized by being what gives anti-sweating nature to the surface of a member on which it was applied in the surface of a member on which said constituent was applied. Anti-sweating nature said here is having a function which prevents this to a surface layer of a substrate to the following phenomena. The phenomenon is a phenomenon which it is rapidly cooled the inside of the air by difference of a temperature gradient from a surface layer, and waterdrop dews, becomes waterdrop of a size discerned visually, and it attaches to a base material surface layer, when minute waterdrop like steam touches on the surface of a member. In this invention, it can have the above anti-sweating nature by covering a base material surface with said constituent. As this reason, by, for example, covering a base material surface like a mirror with said constituent, When minute hygroscopic surface moisture like steam touches a membrane surface of a mirror, the water of condensation and/or waterdrop of hygroscopic surface moisture are because it is reached and absorbed by absorptivity organic polymer in an absorptivity coating composition which forms a surface layer, without making it dew in a membrane surface.

[0028]In the invention according to claim 21 made in order to solve said technical problem. It is a preparing method of the constituent according to any one of claims 1 to 20, It mixes with generating said  $ZrO_2$  or the above (b), after diluting the aforementioned (a) zirconium compound to the aforementioned (c) solvent and making the pH of the solution or more into 2.5, when mixing said constituent. When mixing said constituent, in this invention the aforementioned (a) zirconium compound, After diluting to the aforementioned (c) solvent and making the pH of the solution or more into 2.5, it not only can prevent discoloration of a tunic, but it can create a tunic with high tunic intensity generating said  $ZrO_2$  or by mixing with the above (b).

[0029]In the invention according to claim 22 made in order to solve said technical problem, it is the method of moisture-absorption-izing the surface of a member, and is the method of applying said constituent to a member surface and including drying or stiffening this constituent. In this invention, said absorptivity coating composition can be easily covered to members, such as glass and a plastic, by using above methods, for example. The invention according to claim 23 made in order to solve said technical problem includes washing the surface of a member with a detergent beforehand, before applying the constituent according to any one of claims 1 to 21 to a member surface. In this invention, by using above methods. For example, when covering said absorptivity coating composition to members, such as glass and a plastic, for example, there is no generating of a problem that air bubbles go into the solution, and it can cover with the state where appearance is hardly different from a member. When a detergent washes this, it is for an impurity of a member surface being not only removable, but smoothing, lowering, being able to carry out hydrophilization of the angle of contact of a fluid which contacts, and not coming to blow it by grinding a member surface depending on the method, in the case of coating of air bubbles.

[0030]The invention according to claim 24 made in order to solve said technical problem is characterized by said detergent being Seria content liquid. In this invention, when washing a member with liquid into which Seria went when said detergent was Seria content liquid, while there is an effect which grinds a member, removal of an impurity like oil and fat content of a base material surface can be performed by using neutral detergent etc. as liquid which mixes it. Therefore, a washed member becomes the beautiful member surface which carried out hydrophilization, and wettability of a member is also good and it will be in the state of being easy to carry out the coat of the absorptivity coating composition. Moreover, the adhesion of a member and a tunic also improves.

[0031]The invention according to claim 25 made in order to solve said technical problem includes carrying out hydrophilization of the surface of a member beforehand, before applying said constituent to a member surface. By carrying out etching according the surface of a member to sodium hydroxide solution etc. beforehand, and carrying out hydrophilization in this invention,



When covering said absorptivity coating composition to a member, for example, there is no generating of a problem that air bubbles go into the solution, it can cover with the state where appearance is hardly different from a member, and a method of creating an adhesive good tunic with a member is provided.

[0032]The invention according to claim 26 made in order to solve said technical problem is characterized by said hydrophilization being a corona discharge surface treatment. In this invention, as said hydrophilization, while hydrophilic performance of a member becomes high from a hydrophilization method like etching and a beautiful tunic is made by carrying out a corona discharge surface treatment, there is the feature from which an adhesive high tunic is obtained. The effect improves further by using together with washing by Seria polishing.

[0033]The invention according to claim 27 made in order to solve said technical problem is a manufacturing method of said member, and is characterized by said member being transparent and the obtained moisture absorption-ized surface being transparent. In addition to this in this invention, application to all kinds there being not only no exterior problem but of a plastic of member is possible in covering to a member which respects transparency like covering to glass, for example according to said member being transparent and the obtained moisture absorption-ized surface being transparent.

[0034]When the invention according to claim 28 made in order to solve said technical problem applies said constituent to a member surface and dries or stiffens this constituent, it carries out curtain coating as a coating method of member surface HE of said constituent. In this invention, a lot of coating is attained for a short time, for example in covering of this constituent to a large sized mirror which also has 1 square meter by carrying out curtain coating as a coating method of member surface HE of said constituent. With curtain coating said here, accumulate coating fluid in a tank tank and circulate inside of piping with a pump, and from a slit shape long and slender hole, carry out this coating fluid like a curtain form waterfall, and it is dropped, It is the art coated with a fixed thing which are on the substrate about through and this coating fluid at a certain fixed speed at a place under it using a conveyor of exclusive use [ a mirror which is a substrate ], and which is carried quantity every.

[0035]The invention according to claim 29 made in order to solve said technical problem applies said constituent to a member surface, and includes carrying out by the one quart 2 baking method in operation of drying or stiffening this constituent. In this invention, a tunic which fog resistance and tunic intensity served and was equipped is obtained, without a tunic discoloring by carrying out by the one quart 2 baking method.

[0036]When the invention according to claim 30 made in order to solve said technical problem applies said constituent to a member surface and dries or stiffens this constituent, it includes putting a heat source on the rear-face side of member surfaces which apply this constituent. In this invention, there is the feature acquired for a short time about an equipped tunic where fog resistance and tunic intensity served, without a tunic discoloring compared with a case where it puts on member surfaces which apply this constituent by putting said heat source on the rear-face side of member surfaces which apply this constituent. A heat source said here is a device used as a source which irradiates with heat for heating, and, in the case of a device heated electrically, a heating section of an electrical heater and the lamp portion of a near-infrared lamp are said, for example. In the case of a device made to generate heat by gas, a burner portion of a gas burner is said, for example.

[0037]The invention according to claim 31 made in order to solve said technical problem is characterized by said heat source being a far-infrared lamp. In this invention, an equipped tunic where fog resistance and tunic intensity served is obtained for a short time, without a tunic discoloring by using said heat source as a near-infrared lamp compared with an electrical heater.

[0038]When the invention according to claim 32 made in order to solve said technical problem applies said constituent to a member surface and dries or stiffens it, after it dries or stiffens this constituent, it includes distance flooded in this constituent. In this invention, a fog resistance tunic which improved is obtained by including distance flooded in this constituent.

[0039]The invention according to claim 33 made in order to solve said technical problem is



characterized by claim in which said flood is steam cleaning. In this invention, when said flood is steam cleaning, a tunic whose fog resistance improved for a short time from a method of dipping in a tank a member which this constituent covered is obtained. Steam cleaning said here is a device which saturates a moisture absorption tunic with applying nearly [ which was generated by a boiler etc. ] 100 steams so that it may become uniform on a tunic with water. In this case, there is the grade effect which is also applying water with a low temperature.

[0040]The invention according to claim 34 made in order to solve said technical problem is characterized by being a member with the moisture-absorption-ized surface which was obtained by said manufacturing method. In this invention, when a member has the moisture-absorption-ized surface with said manufacturing method, a member provided with the above fog resistance, anti-sweating nature, etc. can be provided.

[0041]The invention according to claim 35 made in order to solve said technical problem is characterized by said member being a mirror. In this invention, when said member is a mirror, a mirror provided with the above fog resistance, anti-sweating nature, etc. can be provided.

[0042]The invention according to claim 36 made in order to solve said technical problem is characterized by said member being a transparent plate-like member. In this invention, when said member is a transparent plate-like member, a transparent plate-like member provided with the above fog resistance, anti-sweating nature, etc. can be provided.

[0043]The invention according to claim 37 made in order to solve said technical problem is characterized by said member being a transparent lens. In this invention, when said member is a transparent lens, a transparent lens provided with the above fog resistance, anti-sweating nature, etc. can be provided.

[0044]The invention according to claim 38 made in order to solve said technical problem is characterized by said member being a bright film. In this invention, when said member is a bright film, a bright film provided with the above fog resistance, anti-sweating nature, etc. can be provided.

[0045]

[Embodiment of the Invention]The absorptivity coating compositions of this invention are a zirconium compound, vinyl alcohol content absorptivity organic polymer, and an absorptivity coating composition containing a solvent. In the zirconium compound generally known. The compound shown by  $ZrH_2$  which the oxidation number cannot specify easily,  $ZrB$ ,  $ZrC$ ,  $ZrSi_2$ ,  $ZrN$ ,  $ZrP$ ,  $ZrS_2$ , etc., The oxidation number Zero  $[Zr\{P(CH_3)_3\}(\eta^6\text{-toluene})_2]$ ,  $[Zr(C_0)_2(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_6)_2]$ , The oxidation number is  $ZrCl$  of 1 and the oxidation number is  $ZrX_2$  () of 2. [  $X=Cl$  and ]  $Br$ ,  $I$ , and the oxidation number are  $ZrX_3$  () of 3. [  $X=F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  and ]  $I$  etc. -- zircon  $ZrSiO_4$  whose oxidation number is a zirconium compound of 4.  $ZrX_4$  which is zirconium halide () [  $X=F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  and ]  $I$  Zirconia, such as  $ZrO_2$ , the oxo acid zirconium of  $ZrOm(OH)_n$  ( $m=4-n$ , integer of  $4 \geq n \geq 0$ ), Zirconate, such as  $M_4ZrO_4$  and  $M_2ZrO_3$  ( $M=Na$ ,  $K$ ,  $1/2Ca$ ,  $1/2Pb$ ), the fluorocomplex of zirconiums fluoridation, such as a zirconium nitrate, zirconium sulfate, zirconium hydroxide,  $[ZrF_6]^{2-}$ , and  $[ZrF_8]^{4-}$ . The zirconium oxychloride of the atom group of +2 value expressed with  $ZrO$  commonly called zirconyl chelate, Oxy-salts-ized zirconium hydroxide, oxyzirconium hydroxide, a oxyzirconium nitrate, Oxyacetic acid zirconium, oxy zirconium sulfate, and zirconium oxycarbonate, There are a oxystearic acid zirconium, a oxy octylic acid zirconium, those with \*\*, zirconium alkoxide still like  $Zr(OCH_3)_4$  from which polymer is obtained by hydrolysis and a polycondensation reaction, etc. It is also possible for there to be an oxide, an oxygen acid salt, organic acid salt, or complex salt, and to be aquosity and to use one or more sorts of stable things as a zirconium compound, combining zirconium compounds, such as said zirconyl, in a treating solution. Specifically  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ,  $M_2ZrO_3$  (zirconic acid and acid chloride),  $M$  An alkaline metal, Oxides, such as  $ZrO_3$  and  $2H_2O$ ,  $K_4ZrO_4$ ,  $2H_2O_2$ ,  $2H_2O$  (peri OKUSO zirconate), and the related compound of those,  $ZrO(H_2PO_4)_2$ , Zirconium halides, such as  $ZrP_2O_7$ , an oxygen acid salt of  $ZrSiO_4$  grade, and a hydroxyzirconium chloride, A formic acid zirconium, an acetic

acid zirconium, a propionic acid zirconium, Organic acid zirconium salt, such as a caprylic acid zirconium and a stearic acid zirconium, Zirconium complex salt, such as zirconium carbonate ammonium, zirconium sulfate sodium, acetic acid zirconium ammonium, oxalic acid zirconium sodium, citrate zirconium sodium, and citrate zirconium ammonium, etc. are raised.

[0046]A zirconium compound, especially an oxide are compounds in which acid resistance, a water resisting property, and alkali resistance are especially said to be good also in inorganic compounds, such as other silicon, titanium, and aluminum. Also in this, hydrolysis and a polycondensation reaction occur easily and zirconyl chelate and zirconium alkoxide are raw materials useful also as a starting material of  $ZrO_2$  also as a binder. However, the hydrolysis and the polycondensation reaction from an alkoxide are also the raw materials which it is quite quick even if compared with other things, and the phenomenon of condensing in a solvent happens easily, and are hard to treat. Therefore, zirconyl chelate is useful in respect of calling it the ease of treating.

[0047]The zirconium compound used for this invention may include either the zirconyl chelate in said zirconium compound, and of the  $ZrO_2$  at least, and may contain either of said zirconium compounds. As said  $ZrO_2$ , to zircon  $ZrSiO_4$  or baddeleyite. Heat treatment or chemical preparation is performed and what is obtained by hydrolysis of what is obtained by subsequently separating silica, zirconyl chelate or zirconium alkoxide, etc., etc. exists. Since it can treat as solution unlike the former, the latter is a convenient raw material in the field that a transparent solution can be created, when creating said constituent. From these things, zirconyl chelate and  $ZrO_2$  of zirconyl chelate origin are suitably used for the above reasons.

[0048]In the zirconyl chelate, the zirconium chloride which is one of the zirconium halides oxidizes, and changes to the zirconyl of zirconium oxychloride, for example. And this zirconium oxychloride hydrolyzes by addition of water further, and the chloride ion of zirconium oxychloride replaces hydroxide ion, and forms the chelate complex which are a water molecule and an aggregate having contained the chloride ion. A zirconium nitrate, zirconium sulfate, etc. produce this change similarly. And deprotonation of hydroxide ion takes place, as a result, hydrolyzate starts a polycondensation, and polymer like zirconia is formed. The OH radical of the vinyl alcohol content absorptivity organic polymer which can come, simultaneously exists in a constituent reacts to the polymer which has said hydrolysis zirconium compound and an OH radical, and the compound polymer which has an inorganic portion of Zr and an organic portion of absorptivity organic polymer origin is formed. And since a hydrolysis reaction and a polycondensation reaction will advance selectively as mentioned above if each ingredient of this constituent is mixed, Polycondensation polymer of a zirconium compound, its hydrolyzate, and this hydrolyzate like zirconia, It will be in the state of the colloid sol which the polycondensation or crosslinking reaction thing of vinyl alcohol content absorptivity organic polymer, and the hydrolyzate of said zirconium compound origin and absorptivity organic polymer mixed. This serves as an absorptivity coating composition. At this time, inorganic compounds and organic compounds, such as a titania and silica, may be mixed as other compounds.

[0049]Although a zirconium nitrate can be expressed as  $Zr(NO_3)_4$ , in dry air, it opens nitric acid wide to \*\*\*\*, and changes to oxyzirconium nitrate  $ZrO(NO_3)_2$ . For that reason, the usual commercial item exists in this state. By the way, this reagent can form the compound polymer which constructs a bridge with vinyl alcohol content absorptivity organic polymer, and has an inorganic portion of Zr, and an organic portion of absorptivity organic polymer origin like other zirconyl chelate like zirconium oxychloride. However, when applying it to a member and creating a tunic, unlike zirconium oxychloride, there is a fault which a tunic colors a yellowish brown color depending on the method of heating. On the other hand, there is no fault of making metal goods called piping made from stainless steel corrode like zirconium oxychloride, and there is the strong point with few possibilities of causing the problem of damaging the machinery, at the time of mass production called the paint by the machinery kept and automated. Oxy zirconium sulfate  $ZrOSO_4$  does not cause the corrosion problem by contact with metal goods, either, and although it is a raw material which is comparatively easy to treat, there is a field from which discoloration

of a tunic takes place easily compared with a oxyzirconium nitrate. Thus, it thinks from a synthetic field, and when a oxyzirconium nitrate creates the tunic which has hygroscopicity and absorptivity most in a zirconium compound, it turns out that it is a desirable raw material.

[0050]The problem that the tunic which is the greatest problem of this oxyzirconium nitrate becomes a yellowish brown color is considered to be because for the nitric acid obtained from the nitrate ion which exists in a oxyzirconium nitrate to react to the OH radical of vinyl alcohol. Therefore, when removing this nitric acid or nitrate ion prevents discoloration, it is needed first.

[0051]By the way, although discoloration of the tunic said here is produced by heating / dry distance after applying said constituent to a member, the heating conditions which the discoloration produces tend to differ from the coverage of this constituent by cooking temperature and cooking time. For example, when it is going to create a tunic with a film thickness of 8 micrometers with the constituent of a certain presentation, if what discoloration of a tunic will produce if it heats for 20 minutes in 150 \*\* atmosphere is heated on few conditions from it for 1 minute, discoloration may not produce it. However, the tunic of the latter is a tunic in the state where it does not harden, and there is a tendency for a water resisting property and damage resistance to fall in many cases. Thus, unless a water resisting property and damage resistance are good when hardening of a tunic becomes perfect, but it becomes easy to generate discoloration and has hardened conversely, discoloration is not carried out, but it becomes the vicious circle that a water resisting property and damage resistance fall. Then, a tunic without discoloration will be obtained by finding out the optimal condition of heating and desiccation which is not discolored after the tunic has hardened thoroughly. Therefore, the discoloration problem of a tunic is solvable by making content of the nitrate ion of this constituent into the minimum, and finding out the optimal condition of heating and desiccation.

[0052]Although it is in the method of making said nitrate ion the minimum variously, the most efficient method is removing nitrate ion out of the solution of a oxyzirconium nitrate using anion exchange resin. And the more this removes nitrate ion, the more discoloration of the tunic made by it decreases. However, if the viscosity of said constituent which becomes the origin which creates the tunic conversely rises rapidly and does too much, it will change to an agar-like solid. Therefore, there is a limit also in the quantity to remove. Although the quantity which removes this nitrate ion is managed by the pH of that oxyzirconium nitrate solution, In the case of the oxyzirconium nitrate solution of 8 to 10% solids concentration, removal of the nitrate ion by anion exchange resin is desirable still more preferred, and pH 2.5-3 is preferred so that it may become pH 2.0 to 4 range. In the value below said pH, discoloration of a tunic is remarkable, and a viscosity rise of said constituent becomes rapid in the value beyond said pH.

[0053]By the way, although the discoloration of a tunic of the tunic obtained by said method decreases considerably, it was not necessarily stopped thoroughly and it is necessary to suppress discoloration of a tunic by removing nitrate ion further. For that purpose, it is necessary to separate only the part which can separate nitrate ion from a oxyzirconium nitrate in a solution, and to remove the part to have separated in a certain form. Since it is considered as the method of separating only the part which can separate nitrate ion from this oxyzirconium nitrate in a solution and this solution is separated at methods, such as application of pressure or heating, and ordinary temperature, how to put in the catalyst called ammonia and hydrogen peroxide can be considered. By the method of heating which is one of them, the part which can separate the nitrate ion, When making it separate as much as possible, the solution of a oxyzirconium nitrate is heated at an elevated temperature like 95 \*\*, the reaction which produces zirconium hydroxide or an oxide is performed, and since the nitrate ion by which it is generated at the reaction is separated, operation which removes the ion with anion exchange resin is performed. (The solution obtained at this time is henceforth called a heating zirconia solution.) As a method at this time, Anion exchange resin may be beforehand mixed in the solution of a oxyzirconium nitrate, and such pH adjustment may not be made from the beginning the case where it heats after stirring until the pH of liquid is set to 2-3, but it may heat. However, it is not said that especially which is good.

[0054]A fixed time reaction is carried out at nearly 100 temperature, usually putting in and stirring a oxyzirconium nitrate solution with a stirring child in a mayonnaise bottle with a lid as

general operation of this heating method. It is more desirable to, perform stirring at this time if possible, also when preventing the problem from which pH and the acidity or alkalinity of the particle size distribution of zirconia change whenever it performs that operation when performing heating operation of the same conditions or. Since reaction mixture is solution, 100 \*\* or less the temperature of not less than 50 \*\* is preferred, the temperature near the boiling point of 100 \*\* or less not less than 90 \*\* water is still more preferred, and cooking temperature may require time for creating the liquid which had target acidity or alkalinity when lower than it. Since this cooking time may differ in acidity or alkalinity, such as the pH of a heating zirconia solution, and particle size distribution of zirconia, by that time, when it creates said absorptivity coating composition, it serves as a factor which should be adjusted strictly. For example, beforehand, when cooking time is 2 to 18 hours in the case of the liquid adjusted the pH to 3 with anion exchange resin, the particle size of the zirconia to generate becomes a 1-5-nm thing, but the oxyzirconium nitrate solution of 9% of solids concentration. If it becomes in 18 hours or more, a particle size will grow rapidly and it will become a not less than 40-nm particle. A tunic becomes cloudy and the thing of this particle has a field where a transparent feeling is spoiled, when said hygroscopic tunic is created by this. Cooking time is in the tendency for the viscosity of said constituent which this created to rise easily in besides the range of 4 to 10 hours. As cooking time, the range of 4 to 10 hours is preferred from these things. The range of 5 to 8 hours is especially preferred. The more the settling time of liquid until it shifts to the next operation after heating excels, it is good, and if it can do, the more it will be one month or more preferably one week or more. However, if even the settling time for about one day makes viscosity control nice, there will be no problem in particular.

[0055] Thus, since a rapid viscosity rise of this constituent decreases compared with the case where it does not heat even if pH of this constituent is set to pH 4 when nitrate ion is removed once it heats oxyzirconium nitrate solution, It can hold to the stable liquid viscosity and there is an effect which discoloration of a tunic can moreover prevent. Since the reaction of the zirconium compound which is a binder, and said vinyl alcohol content absorptivity polymer advances quite rapidly when nitrate ion is removed as this reason without heat-treating, In the state where it solidified locally, both are not mixed uniformly, and both do not distribute, [ uneven / state, i.e., underwater, ], but come to join together, and by it. The aqueous solvent which bears the role which should suppress the polymerization reaction by dehydration condensation like this time comes to react in the state where it separated from both, and it thinks for a polymerization reaction to come to progress rapidly. When the after-heat-treatment nitrate ion of oxyzirconium nitrate solution is removed on the other hand, In order for a zirconium compound to change with heat-treatment from a zirconium compound to zirconia to some extent beforehand and to react to said vinyl alcohol content absorptivity polymer in the state where it changed, The hydroxide ion which is a portion which bears combination with said polymer of a zirconium compound decreases comparatively, and a reaction comes to progress gently. Therefore, it becomes easy to distribute both, both come to react in the uniform state, and it is expected that a rapid viscosity change of this constituent decreases.

[0056] For example, although said zirconyl chelate of 9% of solids concentration usually becomes pH 1.5 or less, even if it creates coating fluid, using this as it is, discoloration of a tunic arises and only a tunic with low tunic intensity is obtained in many cases. However, if pH is readjusted to 2.5, worries about discoloration of a tunic will also decrease and a tunic with high tunic intensity will be obtained. However, viscosity rises immediately and such liquid also has the demerit with it solidified for a short time. Then, after heat-treating the liquid under 95 \*\* atmosphere from pH 3 state for 5 hours, the same readjustment of pH 2.5 can also prepare the liquid which does not almost have worries about a viscosity rise of liquid by carrying out re-pH adjustment and making coating fluid.

[0057] The anion exchange resin used at this time will not be limited in particular, if ionic exchange of negative ion like nitrate ion is carried out. And the functional group of ion-exchange resin can also use things, such as an amine system like dimethylethanolamine and trimethylamine, and the 4th ammonium system. It is not limited in particular for the method, although it is filled up with anion exchange resin the case where a oxyzirconium nitrate solution

is put in in a reaction vessel also about the method of the ionic exchange, and in a cylindrical column and various methods, such as a method which pour the liquid and to which it is made to react into it, can be taken. Any, such as granular and a chain, may be sufficient as obtaining  $ZrO_2$  shape, and it is not limited in particular.

[0058]A catalyst may be added in the case of this heating. A hydrolysis catalyst like [ the catalyst ] the chloride for giving hydroxide ion to a zirconium compound or zirconyl chelate, and making it zirconium hydroxide, or acetic acid, There is a curing catalyst like ammonia and hydrogen peroxide which promote a drying polymerization which makes zirconium hydroxide  $ZrO_2$ .

[0059]Improvement in tunic intensity can be aimed at by carrying out heating operation, after adding beforehand the yttrium salt and magnesium salt which can raise the intensity of the generated  $ZrO_2$  itself. Preferably, the amount of this reagent used is five to 80 weight section to zirconium compound 100 weight section, and is 30 to 60 weight section still more preferably. As said yttrium salt, yttrium salts, such as a yttrium chloride, nitric acid yttrium, yttrium sulfate, yttrium acetate, and yttrium carbonate, can use it conveniently, and it is usable also in other things. As said magnesium salt, magnesium salt, such as a magnesium chloride, a magnesium nitrate, magnesium sulfate, magnesium acetate, and magnesium carbonate, can use it conveniently, and it is usable also in other things.

[0060]A rapid viscosity rise of said constituent can be suppressed by carrying out heating operation, after adding beforehand the oxyacetic acid zirconium which can stop the reaction speed of the dehydrating condensation reaction from zirconyl chelate to  $ZrO_2$ . Preferably, the amount of this reagent used is five to 15 weight section to zirconium compound 100 weight section, and is about 8 weight sections still more preferably. This oxyacetic acid zirconium can demonstrate the same effect, even if it adds as it is in said constituent. However, if it adds too much not much, it becomes easy to involve in a bubble into this constituent, and the appearance of a tunic may be spoiled. Then, it is desirable still more preferred to carry out 1-10 weight-section addition to this constituent 100 weight section, and the addition of this oxyacetic acid zirconium is four to 8 weight section.

[0061]A zirconium compound or zirconyl chelate is used for this invention. The oxyzirconium nitrate which is one of the zirconyl chelate which is in said reagent as the zirconium compound, Besides zirconium oxychloride, a oxyacetic acid zirconium, and oxy zirconium sulfate,  $Zr(OH)_2(NO_3)_2$  and  $4H_2O$  which is one of the zirconium nitrates,  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $Zr_2O_3(NO_3)_2$ ,  $Zr_4O_7(NO_3)_2$  etc. and an acetic acid zirconium, Zirconium fluoridation, zirconium bromide, an iodination zirconium, Oxy-salts-ized zirconium hydroxide, carbonic acid zirconyl (zirconium oxycarbonate), hydroxylation zirconyl, zirconyl acetate, zirconyl ammonium carbonate, zirconyl stearate, and zirconyl octylate are used. It is also possible for there to be an oxide, an oxygen acid salt, organic acid salt, or complex salt, and to be aquosity and to use one or more sorts of stable things as a zirconium compound, combining zirconium compounds, such as said zirconyl, in a treating solution. Specifically  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ,  $M_2ZrO_3$  (zirconic acid and acid chloride), M An alkaline metal, Oxides, such as  $ZrO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $K_4ZrO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $2H_2O$  (peri OKUSO zirconate), and the related compound of those,  $ZrO(H_2PO_4)_2$ , Zirconium halides, such as  $ZrP_2O_7$ , an oxygen acid salt of  $ZrSiO_4$  grade, and a hydroxyzirconium chloride, A formic acid zirconium, an acetic acid zirconium, a propionic acid zirconium, Organic acid zirconium salt, such as a caprylic acid zirconium and a stearic acid zirconium, Zirconium complex salt, such as zirconium carbonate ammonium, zirconium sulfate sodium, acetic acid zirconium ammonium, oxalic acid zirconium sodium, citrate zirconium sodium, and citrate zirconium ammonium, etc. are raised.

[0062]As vinyl alcohol content absorptivity organic polymer used for this invention, polyvinyl alcohol can use suitably. the polyvinyl alcohol said here -- a vinyl alcohol unit -- more than 70 mol % -- the polymer which it has being meant and as said polyvinyl alcohol, usually, the average degrees of polymerization 50-1,500,000 -- it is 200-20,000 preferably and, as for saponification value, 98 to 100% of thing is used still more preferably 90 to 100% preferably 60 to 100%. As other



polymer, the polymer produced by copolymerization of a vinyl alcohol unit, ethylene, itaconic acid, vinyl amine, acrylamide, vinyl pivalate, a maleic anhydride, a sulfonic acid content vinyl compound other than the monomer of vinyl acetate, etc. being carried out may be used.

[0063]Mix said heating zirconia solution which carried out pH readjustment, and vinyl alcohol content absorptivity organic polymer and a solvent, and said absorptivity coating composition is prepared, What is necessary is just to be able to carry out especially about this mixing method until it is not limited, and stirs liquid and becomes uniform, after mixing when creating a hygroscopic tunic. After mixing and making not the thing that the above pH readjusted but a heating zirconia solution, and vinyl alcohol content absorptivity organic polymer and a solvent react, it is satisfactory, even if pH adjustment of the solution is carried out to pH 2.5-5 with anion exchange resin etc. and it prepares this constituent. When setting up the mixture ratio of aforementioned (a) heating zirconia solution and aforementioned (b) vinyl alcohol content absorptivity organic polymer, in this mixing The molar concentration [a] of (a), It is desirable for [a]/[b1] which is a ratio with the molar concentration [b1] of the vinyl alcohol unit which exists in (b) to be in the range of 0.2-0.4.

[0064]With the molar concentration [a] of the above (a) said here. It is the molar concentration in this constituent produced by breaking the weight of the zirconium compound in said constituent by the molecular weight of the zirconium compound, The molar concentration [b1] of the vinyl alcohol which exists in the above (b) is the molar concentration in this constituent produced by breaking the weight of only the vinyl alcohol unit in said constituent by the molecular weight of the vinyl alcohol unit. For example, in the case of polyvinyl alcohol, the weight of a vinyl alcohol unit finds the full weight of vinyl alcohol, applying a saponification degree to the full weight of polyvinyl alcohol, breaks this by the molecular weight of a vinyl alcohol unit, and calculates [b1]. Even when other monomers have polymerized, the weight except other monomers which contain vinyl acetate monomers other than a vinyl alcohol unit from full weight is calculated, this is broken by the molecular weight of a vinyl alcohol unit, and [b1] is calculated. And the value produced by dividing this [a] by [b1] becomes [a]/[b1]. [a] It is desirable at the point that a tunic with cleaning nature is obtained when / [b1] is in the range of 0.2-0.5, and when it is in the range of 0.2-0.4, while there is fog resistance, it is desirable at the point that a tunic with cleaning nature is obtained. When [a]/[b1] is in the range of 0.25-0.32, it is desirable at the point that a tunic especially with high tunic intensity is obtained.

[0065]Although an aromatic system solvent like water or the toluene generally called organic solvent in addition to this, and xylene and the solvent of an aliphatic series system like glycerin are used as a solvent used for this invention, The organic solvent which has water, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, normalpropanol, isopropyl alcohol, and butyl alcohol, and compatibility especially is preferred. This organic solvent is used with water in many cases. Preferably, the amount of said solvent used is ten to 10000 weight section to a total of 100 weight sections of a zirconium compound and vinyl alcohol content absorptivity organic polymer, and is about 800 to 2000 weight section still more preferably.

[0066]There are a hydrolysis catalyst and a curing catalyst as a catalyst used for this invention. Said hydrolysis catalyst is used for the hydrolysis reaction of a zirconium compound. Therefore, a zirconium compound is hydrolyzed to some extent beforehand, a polycondensation is carried out, and the hydrolysis catalyst can become unnecessary when using the polymer which has an OH radical.

[0067]As said hydrolysis catalyst, mineral acid, such as chloride, sulfuric acid, and nitric acid, etc. are used. It may be used, the anhydride, for example, the hydrogen chloride gas, of mineral acid. In addition, organic acid and its anhydride may also be used. To it, for example, tartaric acid, phthalic acid, maleic acid, dodecylsuccinic acid, Hexahydrophthalic acid, methyl NAJIKKU acid, pyromellitic acid, benzophenone tetracarboxylic acid, Dichloro succinic acid, KUROREN Dick acid, phthalic anhydride, a maleic anhydride, Anhydrous dodecylsuccinic acid, anhydrous hexahydrophthalic acid, anhydrous methyl NAJIKKU acid, pyromellitic dianhydride, anhydrous benzophenone tetracarboxylic acid, anhydrous dichloro succinic acid, anhydrous KUROREN Dick acid, etc. are mentioned. These hydrolysis catalysts are 0.015 to 0.3 weight sections preferably 0.01 to 0.5 weight section to zirconium compound 100 weight section. In the case of less than



0.01 weight sections, there is a possibility that hydrolyzing may become insufficient, in exceeding 0.5 weight section, a polycondensation reaction advances, and there is a possibility that viscosity may increase.

[0068]As said curing catalyst, inorganic bases, such as sodium hydroxide, a potassium hydrate, and ammonia, are also used as a catalyst. These polymerization catalysts are 0.015 to 0.3 weight sections preferably 0.01 to 0.5 weight section to zirconium compound 100 weight section. In the case of less than 0.01 weight sections, there is a possibility that hydrolyzing may become insufficient, in exceeding 0.5 weight section, a polycondensation reaction advances, and there is a possibility that viscosity may increase.

[0069]Said curing catalyst mainly as a polycondensation reaction catalyst of a zirconium compound, And as a catalyst of the crosslinking reaction of absorptivity organic polymer, it is used as a catalyst of this hydrolyzate, the polymer which has said OH radical, a zirconium compound and the polycondensation reaction between absorptivity organic polymer, and/or crosslinking reaction. As such a curing catalyst, it is 1 and 8-diazabicyclo. [5.4.0]At least one sort in oxo acid, such as the undecene 7, the 4th class phosphonium salt, organic amine, amino acid, metal acetylacetonate, organic acid metal salt, Lewis acid, a peroxide, and a perchloric acid ghost, or an oxo acid salt can be used suitably.

[0070]As said the 4th class phosphonium salt, tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium chloride, tetrabutylphosphonium bromide, etc. are mentioned. As said organic amine, ethylamine, dimethylamine, N,N-dimethylamine, tributylamine, tri-n-propylamine, tripentylamine, Tori propa-RUGIRU amine, N,N,N-trimethyl ethylenediamine, n-hexylamine, etc. are mentioned.

[0071]There are a glycine etc. as said amino acid.

[0072]As said metal acetylacetonate, aluminum acetylacetonate, indium acetylacetonate, chromium acetylacetonate, titanium acetylacetonate, cobalt acetylacetonate, etc. are mentioned.

[0073]As said organic acid metal salt, sodium acetate, zinc naphthenate, cobalt naphthenate, octylic acid zinc, tin octylate, etc. are mentioned.

[0074]As said Lewis acid, a stannic chloride, an aluminium chloride, ferric chloride, a titanium chloride, zinc chloride, an antimony chloride, etc. are mentioned.

[0075]Hydrogen peroxide is raised as said peroxide.

[0076]Lithium perchlorate is raised as said perchloric acid ghost.

[0077]As said oxo acid and its salt, besides said peroxide and a perchloric acid ghost, Alt.way acid, meta-way acid, 3 meta-way acid, hypoboric acid, carbonic acid, cyanic acid, Isocyanic acid, fulminic acid, orthosilicic acid, metasilicic acid, peroxonitric acid, Nitrous acid, peroxonitrous acid, a nitroxyl acid, hyponitrous acid, phosphoric acid, NI phosphoric acid, Pyrophoric acid, 3 phosphoric acid, poly phosphoric acid, meta-phosphoric acid, 3 meta-phosphoric acid, 4 meta-phosphoric acid, Peroxophosphoric acid, peroxy NIRIN acid, the following phosphoric acid, NI phosphoric acid, phosphite, NI phosphite, hypophosphorous acid, arsenic acid, arsenious acid, hexahydro antimonie acid, NI sulfuric acid, persulfuric acid, peroxy NIRIN sulfuric acid, thiosulfuric acid, NICHIO sulfuric acid, Sulfurous acid, NI sulfurous acid, thiosulfurous acid, \*\* dithionic acid, sulfoxylic acid, polythionic acid, Selenic acid, selenious acid, telluric acid, chromic acid, Nichrome acid, chloric acid, Those salts, such as a chlorous acid, hypochlorous acid, bromic acid, bromous acid, hypobromous acid, periodic acid, iodic acid, hypoiodous acid, permanganic acid, manganic acid, pertechnetate, technetium acid, perrhenic acid, and rhenic acid, are raised.

[0078]The amount of said curing catalyst used is 0.05 weight section preferably to 0.01 – the amount part of duplexs, and a pan to total quantity 100 weight section of the zirconium compound and absorptivity organic polymer in said absorptivity coating composition. Since the tunic obtained by becoming difficult to melt into said organic solvent becomes uneven since a polycondensation advances quickly in using the quantity which exceeds the amount part of duplexs, there is a possibility that intensity may fall.

[0079]Said absorptivity coating composition may be made to contain at least one sort of absorptivity inorganic compositions further. Sepiolite, silica gel, etc. are mentioned as said absorptivity inorganic composition. Said absorptivity coating composition may be made to contain at least one sort of polyacrylic acid further. As said polyacrylic acid, polyacrylic acid,

polymethacrylic acid, these salts, etc. are mentioned. The amount of the above-mentioned polyacrylic acid used is 0.1 to 10 weight section to absorptivity coating composition 100 weight section preferably. In the constituent obtained having a possibility that water absorption speed may become slow in the case of less than 0.1 weight sections and exceeding ten weight sections, there is a possibility that the tuck of the constituent obtained may arise. As for said polyacrylic acid, when applying the constituent obtained especially to the member which has hardness, it is preferred to use it at a rate of the range of 0.1 to 0.5 weight section to absorptivity coating composition 100 weight section. In exceeding 0.5 weight sections, there is a possibility that the hardness of the film formed with the constituent obtained may become low.

[0080]The fluorochemical surfactant which contains a hydrophilic radical in said absorptivity coating composition may be made to contain further in this invention, As a fluorochemical surfactant containing said hydrophilic radical, For example, perfluoroalkyl carboxylate, perfluoroalkyl ammonium salt, A perfluoroalkyl betaine, a perfluoroalkyl ethylene oxide addition, Perfluoroalkyl group content oligomer, trifluoropropyl trichlorosilan, A trifluoropropyl bromine silane, trifluoropropyl trimetoxysilane, trifluoropropyl triethoxysilane, heptadecafluorooctyl trimethoxysilane, heptadecafluorooctyl triethoxysilane, etc. can be used suitably.

[0081]Waterdrop can make it hard to be able to control the rise of the room temperature by radiation of sunlight etc., if a heat ray absorber may be made to contain and it uses for transparence material, such as glass, into said absorptivity coating composition further in this invention, and to raise the temperature of a glass surface and to adhere. As said heat ray absorber, a silver ion can be used suitably.

[0082]Waterdrop can make it hard to make a thermal storage medium contain, to accumulate radiant heat, such as sunlight, into said absorptivity coating composition, further, in this invention, to maintain the temperature of a glass surface highly, and to adhere. As said thermal storage medium, high density polyethylene, paraffin, etc. can be used suitably.

[0083]In this invention, if an ultraviolet ray absorbent may be made to contain and it uses for transparence material, such as glass, into said absorptivity coating composition, short wavelength sunrays harmful to a human body etc. can be intercepted.

[0084]As said ultraviolet ray absorbent, a benzotriazol system, a benzophenone series, a salicylate system, a cyanoacrylate system, an OGIZANIRIDO system, Ce, etc. are mentioned.

[0085]In this invention, in said absorptivity coating composition, an antimicrobial agent may be made to contain, it molds and generating of bacteria and propagation can be prevented. As an antimicrobial agent, sulfone sodium, an isothiazoline system, a benzoic acid series, A 10,10-oxyscrew phenoxyarsine, 2 -(4-thiazolyl)- Benzimidazole. N -(fluorodichloro methylthio)- FUTARU imide, 2-methyl KARUBONIRU aminobenzimidazole, silver, copper, zeolite, silver phosphoric acid zirconium, a silver hydro-apatite, silver phosphate glass, silver phosphate ceramics, etc. are mentioned.

[0086]In this invention, the thing which the silicone or silica which forms a minerals skeleton, a zirconium compound or zirconia, and photocatalyst grains are distributed, and changes may be sufficient as the absorptivity coating composition which forms the surface layer of a member. If optical pumping of the photocatalyst is carried out, hydrophilization of the surface of silicone or silica will be carried out highly, and chemical absorption of the moisture in the air will be carried out in the form of a hydroxyl group on the surface of a member. Since the water of condensation and waterdrop which adhered in this way are water-screen-ized promptly and it spreads uniformly on the surface, the surface demonstrates advanced fog resistance. Any silica may be sufficient, if in particular silicone or silica that are said here are not limited and are generally used. Even if a hydrophobic contaminant etc. do not adhere easily and the surface of a member adheres, the adhesion is unstable, further, as a result of adding an oxidative degradation operation of a photocatalyst, easily, it decomposes, and is desorbed from the affix and a member surface is maintained by the pure state. Photocatalyst grains can use the following. As a light irradiated, when photocatalyst grains are anatase type titanium oxide, a rutile type titanium dioxide, a zinc oxide, and strontium titanate, Light with sunlight, interior illumination, a fluorescent lamp, a mercury-vapor lamp, an incandescent lamp, a xenon lamp, a high-pressure sodium lamp, a metal halide lamp, and a BLB lamp is preferred. When photocatalyst grains are tin

oxide, light with sunlight germicidal lamp glass, a BLB lamp, etc. is preferred. Although the presentation of a member, its use, etc. are taken into consideration and it may be determined suitably, in order to carry out hydrophilization of the hydrophilic portion of a base material surface highly and to maintain the state, the illumination of the light furthermore irradiated, It is preferred that it is more than  $0.001 \text{ mW/cm}^2$ , it is more than  $0.01 \text{ mW/cm}^2$  more preferably, and the illumination of excitation light is more than  $0.1 \text{ mW/cm}^2$  most preferably. According to the mode in which this invention is still more preferred, it is preferred to add metal like Ag, Cu, and Zn in a light catalytic coating composition layer. The surface layer by which such metal was added can annihilate the bacteria and mold adhering to the surface even in a dark place, and, therefore, can raise antifouling property more.

[0087]According to the desirable mode of another this invention, a platinum metal like Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, and Os can be added in said absorptivity coating composition layer. The surface layer by which such metal was added can enhance the oxidation reduction activity of a photocatalyst, and can raise the resolvability of organic matter dirt, and the resolvability of a harmful gas or an offensive odor. In this invention, the member covered with the transparent absorptivity coating composition in which a base material surface comprises the compound polymer to which the organic molecule constructed the bridge over the minerals skeleton is provided. And inorganic polymer and organic polymer will construct a bridge mutually, it will be combined, this absorptivity coating composition will change, and the surface layer of a member will be covered with a high durability film insoluble to water and an organic solvent. Therefore, the member covered with this constituent will have fog resistance or antifouling property, anti-sweating nature, and a humidity buffer effect.

[0088]As mentioned above [ fog resistance here ], if minute waterdrop like steam touches the membrane surface of a member in the case of a mirror, Since it is reached and absorbed by absorptivity organic polymer in the absorptivity coating composition which forms a surface layer, without making moisture dew on the surface, cloudy weather is prevented and it says that the visibility of a reflected figure can be held.

[0089]Anti-sweating nature is having a function which prevents this to the surface layer of a substrate to the following phenomena as mentioned above. The phenomenon is a phenomenon which it is rapidly cooled the inside of the air by the difference of a temperature gradient from a surface layer, and waterdrop dews, becomes waterdrop of the size discerned visually, and it attaches to a base material surface layer, when minute waterdrop like steam touches on the surface of a member. Antifouling property means the tunic itself not only having the structure where dirt is not attached easily but the thing which the problem on which a tunic gets damaged does not generate even if it can remove easily even if stained with dirt, and a detergent etc. moreover wash.

[0090]A humidity buffer effect means that there is a function which keeps the surrounding humidity of a member constant as mentioned above.

[0091]As mean particle diameter of particle-like  $\text{ZrO}_2$  in said constituent, the range of  $0.5 \text{ nm} - 40 \text{ nm}$  is preferred. The range of  $0.5 \text{ nm} - 5 \text{ nm}$  is preferred still more preferably. It becomes easy to color, when mean particle diameter was lower than  $0.5 \text{ nm}$ , the appearance at the time of film production worsens, for example, a zirconium nitrate etc. are used at the same time tunic intensity falls. Moreover, viscosity change of this constituent also becomes rapid.  $\text{ZrO}_2$  of the mean particle diameter over  $100 \text{ nm}$  becomes the cause of worsening the transparency of a generation coat. By the way, particle-like  $\text{ZrO}_2$  in said constituent is a thing of the zirconyl origin of a zirconium nitrate etc., and the prolonged heating at not less than  $50^\circ\text{C}$  in the solution of this raw material can increase that particle diameter. And the way heated since pH is set if possible to the neutrality side with anion exchange resin etc. before heating can grow up a particle size promptly. These things were as described above, but about the preparation method of the particle-like  $\text{ZrO}_2$ , especially, it is not limited with the aforementioned thing and could be created by the method using other application of pressure, etc.

[0092]As said particle-like inorganic oxide, it is usable in oxides other than a titania, silica,

alumina, and zirconia, such as yttrium oxide, niobium oxide, and cerium oxide. As a particle-like inorganic oxide mixed in said constituent, it is preferred to have the mean particle diameter of the range of 5 nm - 200 nm, and it is preferred to have the mean particle diameter of the range of 40 nm - 100 nm. As the shape, since the field of the transparency of a generation coat may be sufficient as the way of a chain, the chain is more preferred than a granular thing.

Although these particle-like inorganic oxides differ in the optimal addition according to the quantity of said zirconium compound, As an amount of zirconium compounds, in said constituent of 0.2-0.4 within the limits, 10 - 50 weight section is desirable still more preferred to vinyl alcohol content absorptivity organic polymer 100 weight section, and  $[a]/[b1]$  is 20 - 40 weight section. Depending on the addition and mean particle diameter of said inorganic oxide, the tunic which damage resistance and cleaning nature have good  $[a]/[b1]$  also in 0.2 or less constituent, and has little discoloration may be obtained. [ in this constituent ]

[0093]In said particle-like inorganic oxide, silica is the best compared with alumina or a titania alkali resistance and in respect of a water resisting property. as the example of said particle-like silica -- silica -- sol is raised. This is colloid dispersing elements in an organic solvent, such as water of the amount silicic anhydride of polymers, and/or alcohol. Although a thing with a mean particle diameter of 5-200 nm is used for this invention, that by which mean particle diameter is less than 5 nm has the bad stability of a dispersion state, and the transparency of a generation coat exceeds 200 nm bad.

[0094]Adding said formaldehyde has a merit which cannot be easily invaded by strong-base medicine, in order to formal-ize polyvinyl alcohol. In addition, chemical resistance improves by acetalization by an aldehyde compound like acetaldehyde, the formation of the Ben Saar, butyral-izing, etc. These aldehyde compounds are 15 to 30 weight sections preferably ten to 50 weight section to a total of 100 weight sections of a zirconium compound and vinyl alcohol content absorptivity organic polymer.

[0095]According to this invention, a member is formed as follows, for example. Each ingredient of said absorptivity coating composition is mixed first, and translucent coating fluid is obtained from transparence. Subsequently, at least one side of said member is coated with this coating fluid, and the coating member of this invention is obtained in this the temperature of not less than 80 \*\*, and by carrying out stoving within the limits of 120 \*\* - 200 \*\* preferably. After piling up said coating fluid several times and coating it if needed, said heat-treatment may be performed. It may heat, after 2 or more bake may be sufficient also as the number of times of heating, it carries out natural seasoning in ordinary temperature before heating and removes moisture out of a tunic to some extent.

[0096]About especially a coating method, it is not limited and use of all the coating methods of a bar coat, a die coat, a curtain coat, a roll coat, etc. is possible. Since coating by a curtain flow coat is possible also in a single plate like a mirror, it can coat with said constituent promptly also by a single plate like a quite oversized mirror. Therefore, a curtain coat is preferred. Although \*\* does not have what is limited the film thickness in particular of the tunic obtained by this, when carrying out only on a coat once, 5-20 micrometers is 8-12 micrometers desirable still more preferably.

[0097]When applying said constituent to a member surface and drying or stiffening this constituent, this constituent in the stage in the middle of making it dry or harden with the preset temperature of 80 to 170 \*\*. A tunic with damage resistance or cleaning nature is obtained without generating discoloration of a tunic, if complete cure is again heated and carried out with the original preset temperature after it returns to the state of ordinary temperature once and a member becomes ordinary temperature. In this case, for example, when creating the tunic of an 8-micrometer class, the tunic of complete cure without tunic discoloration is obtained by heating operation of drying for 10 minutes and drying after ordinary temperature natural air cooling at 150 \*\* for 20 minutes. That is, such an effect is acquired by heating by one quart 2 bake. In this case, this time division in particular is not limited. The effect that it also prevents discoloration of a tunic that this effect provides the temporal change of not less than 10 \*\*

\*\*\*\*\* preset temperature for a certain fixed time preset temperature in the middle of heating operation, for example is acquired.

[0098]When applying said constituent to a member surface and drying or stiffening this constituent, after it dries or stiffens this constituent with the degree of low temperature and water and/or an organic solvent wash, discoloration of a tunic can be prevented by making it dry or harden by high temperature again. Although an aromatic system solvent like toluene and xylene generally called organic solvent and the solvent of an aliphatic series system like glycerin are used as this organic solvent in this invention, The organic solvent which has water, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, and butyl alcohol, and compatibility especially is preferred. This organic solvent is used with water in many cases. If this constituent does not flow out with water and it does not color, it will not be limited in particular, and preferably, said degree of low temperature will be 50–100 \*\*, and will be 80–100 \*\* still more preferably. If this constituent can maintain target antifog performance and endurance, it will not be limited in particular, and preferably, said high temperature will be 100–180 \*\*, and will be 130–150 \*\* still more preferably. It is not limited especially if sufficient cleaning effect is acquired as a cleaning method in water and/or an organic solvent, and it can respond by the thing of spraying water on this constituent surface with a tube hose directly, for example.

[0099]As for the heat source, when applying said constituent to a member surface and drying or stiffening this constituent, it is preferred to put on the opposite hand of the painted surface of a member. It enables this to attain shortening of cooking time. Especially as a kind of heat source at this time, things for which heat hits the back side of that member uniformly although not limited, such as those calorific capacity, such as a far-infrared lamp, a near-infrared lamp, and an electrical heater, and an installed position, serve as a necessary condition. Since the near-infrared lamp is not so more nearly required for circulation of the air of the circumference of a member, a heat source is preferred also in respect of protection against dust.

[0100]After applying said constituent to a member surface and drying or stiffening this constituent, it becomes possible to raise antifog performance by making this member beyond the fixed time that is underwater flooded. By carrying out this operation, it is an aim to make humidity easy to swell a tunic with water and to incorporate in a tunic. If it excels about the flood time at this time, the longer one is good, but it is required for at least 10 minutes. And steam cleaning operation is mentioned as a method of finishing this operation for a short time. This operation is applying the generated steam to member surfaces 10 seconds or more uniformly by a boiler, and aims to acquire the same effect as flood operation. Although there is in particular nothing that is limited about the operation method at this time, it is necessary to change according to that member so that a steam may hit uniformly all over a member.

[0101]Said member may put side by side the dryer containing a heater and a fan. In this case, by putting a dryer side by side near [ said ] the member, the water-absorption-power power of an absorptivity coating composition is raised by leaps and bounds, and higher anti-sweating and the antifog effect are acquired. Thereby, if an absorptivity coating composition carries out water absorption speed control, the humidity of atmosphere can be controlled.

[0102]When covering a base material surface with an absorptivity coating composition according to this invention, while removing the impurity of a base material surface by washing a member surface with a detergent beforehand, the hydrophilic performance of a member is improved. And by that cause, air bubbles do not enter between a member and a tunic, an adhesive high tunic is obtained, and, moreover, the alkali-proof performance of a tunic comes to improve.

[0103]Washing here means degreasing washing aiming at tailing adhering to a substrate called washing by chlorofluocarbon, isopropanol, ethanol, sodium hydroxide, neutral detergent, etc., and physical processing aiming at polishing a substrate with a sandpaper etc. and raising the smooth nature of a base material surface. For example, in covering of an absorptivity coating composition to a mirror, as said washing, washing by Seria polishing is preferred. This can melt the particles which used Seria as the main ingredients in neutral detergent etc., can make a detergent, and can attain improvement in the hydrophilic nature by degreasing, smoothing, etc. of a base material surface because this washes a base material surface.

[0104]In this invention, while the wettability of a substrate improves and a beautiful tunic is made by carrying out hydrophilization beforehand as mentioned above, an adhesive high tunic is obtained.



[0105]Although performing oxidation of the base material surface by medicine, ultraviolet rays, radiation, discharge, etc., etc. is considered as a technique by said hydrophilization, While the hydrophilic performance of a substrate becomes still higher and a beautiful tunic is made from the case of others when coating fluid is coated after carrying out the corona discharge surface treatment of the substrate also especially in it, an adhesive high tunic is obtained. An effect is high when it uses together especially with Seria polishing.

[0106]By carrying out corona discharge to a member surface, this generates the oxygen molecule which made the high speed and low-speed electron in an air gap collide with an oxygen atom, and excited them, and is changed to ozone, a reactant high oxygen atom, and a free radical. And with this active species, a member surface can be oxidized and wettability of coating fluid can be improved. Thus, since adhesion with the coating composition and member which are other polar molecules by carrying out refining of a member surface can be promoted, adhesive improvement can be aimed at as a result.

[0107]When creating said member, especially as a substrate by which said constituent is painted and in which it deals, it is not limited, for example, metal, ceramics, glass, a plastic, a tree, a stone, cement, concrete, textiles, textiles, those combination, and those layered products can use suitably. A substrate takes the use of a member into consideration and may be determined. The mirror in which the mirror as said member consists of a glass base material which established the reflection coat in the rear face, The mirror, plastic which consist of a transparent plastic which established the reflection coat in the rear face, The mirror, plastic which established the reflection coat in the base material surface of glass, metal, etc., The mirror which established the reflection coat in the base material surface of glass, metal, etc., and provided the transparent hard court on it further, The mirror which consists of a metal base which carried out mirror polishing, the mirror which provided the transparent hard court in the surface of the mirror which consists of a metal base which carried out mirror polishing, the mirror which provided the transparent hard court on the transparent plastic substrate which established the reflection coat in the rear face, etc. can use suitably. Sheet glass, such as plastic members, such as polyethylene terephthalate, polyvinyl chloride, methacrylic resin, soda lime glass, borosilicate glass, aluminosilicate glass, can use the transparent plate-like member as said member suitably. Glass, such as plastic members, such as polyethylene terephthalate, polyvinyl chloride, methacrylic resin, soda lime glass, borosilicate glass, aluminosilicate glass, can use the transparent lens as said member suitably. Plastic members, such as polyethylene terephthalate, polyvinyl chloride, methacrylic resin, can use the bright film as said member suitably. As said member, it is not what was restricted to the above members. Between a substrate and a surface layer, a transparent interlayer may be provided for the purpose of adhesion Hitoshi Kougami with a substrate.

[0108]May cover a surface layer with a porous hard court film further, and it improves abrasion resistance and weatherability by this, and catoptric light can also be reduced. The surface of the hygroscopic mirror by this invention has a hard film about H-4H and beyond it with pencil hardness.

[0109]The mirror as said member by this invention may be used for the mirror installed in the rearview mirror for cars, the room mirror for cars, a bathroom, or a washroom, etc. When the water absorption capacity of the fog resistance mirror of this invention is especially taken into consideration, in the washroom which adheres to the surface and blooms cloudy easily, the steam of hot water supply may be used suitably.

[0110]It may be used for the windowpane for residences, the glass of furniture, the windowpane for cars, the glass for meters of a car, etc. as a transparent plate-like member as said member. It may be used for glasses, goggles, the lens for cameras, the lens of a portable video camera, the lens for astronomical telescopes, etc. as a transparent lens as said member. It may be used for the antifog film etc. which are stuck on the mirror installed in wrapping paper, the rearview mirror for cars, the room mirror for cars and a bathroom, and washroom of a food grade as a bright film as said member. In addition, said member can be used suitably for both the trap for the ceiling material for bathrooms and piping for toilet bowls which have antifouling property and anti-sweating nature, piping for feed water, a chamber pot, a closet bowl, and toilet bowls a



lavatory bowl and a toilet trap. The organ bath, the wallplate for bathrooms, the flooring for bathrooms in which said member has antifouling property and anti-sweating nature, The grating for bathrooms, a shower hook, an organ bath hand grip, a bathtub apron part, The alcove slab of a bathtub drainage plug, the window for bathrooms, the window frame for bathrooms, and a bathroom window, a bathroom light, The crosspiece of a drain grating, a drainage pit, a bathroom door, a bathroom door frame, and a bathroom window, the crosspiece of a bathroom door, A drainboard, a mat, a soap dish, a bucket, the mirror for bathrooms, a bath chair, a transfer board, A water heater, the containing shelf for bathrooms, a bathroom manual pickpocket, a bath cover, the towel rail for bathrooms, A shower chair and every washbasin Members for bathrooms, such as a stand, the kitchen back for kitchens, The flooring for kitchens, a sink, a kitchen counter, a wastewater basket, a dish dryer, a tableware scrubber, A moveable cooking stove, a range hood, a ventilation fan, a moveable cooking stove firing part, the flooring for toilets, the wallplate for toilets, The ceiling for toilets, a ball tap, a stop cock, a paper volume machine, a toilet seat, a rise-and-fall toilet seat, The door for toilets, the key for toilet booths, the towel rail for toilets, a toilet lid, a toilet manual pickpocket, Members for toilets, such as a discharged water nozzle of the counter for toilets, a flush valve, a tank, and a toilet seat with a cleaning function, A toilet trap, the mirror for washrooms, the containing shelf for toilet, drain valves, toothbrush \*\*\*, the light for toilet mirrors, a washing counter, a water soap feeder, a washbasin, an oral irrigating device, a finger dryer, laundry sink, a washing machine lid, It can use suitably for both covering of washing machine bread, a dehydration tack, an air conditioner filter, a touch panel, faucet metal fitting, and a body detecting sensor, a shower hose, a shower head a shower discharge part sealant and a masonry joint.

[0111]

[Example] This invention is not limited by these examples although an example explains this invention in more detail below. The valuation method used by the example and the comparative example is as follows.

[0112] Alkali-proof performance evaluation method 1; after dropping one drop of pipe YUNISSHU (made by Uni Charm) at a membrane surface with a 2-ml disposable dropper and settling it under 25 \*\* atmosphere for 1 hour, it passes with water and the situation after the portion is investigated.

O; even if it blows a breath upon the marks, don't bloom cloudy, and marks do not remain, either.

\*\*; even if it blows a breath upon the marks, it does not bloom cloudy, but marks remain.

x; if a breath is blown upon the marks, it will bloom cloudy, and marks also remain.

[0113] Alkali-proof performance evaluation method 2; after dropping Hy Tarr (made by Kao) at a membrane surface one drop with a 2-ml disposable dropper and settling him under 25 \*\* atmosphere for 1 hour, it passes with water and the situation after the portion is investigated.

O; even if it blows a breath upon the marks, don't bloom cloudy, and marks do not remain, either.

\*\*; even if it blows a breath upon the marks, it does not bloom cloudy, but marks remain.

x; if a breath is blown upon the marks, it will bloom cloudy, and marks also remain.

[0114] Acid-proof performance evaluation method; after dropping San Paul (product made from KINCHOU) at a membrane surface one drop with a 2-ml disposable dropper and settling him under 25 \*\* atmosphere for 1 hour, it passes with water and the situation after the portion is investigated.

O; even if it blows a breath upon the marks, don't bloom cloudy, and marks do not remain, either.

\*\*; even if it blows a breath upon the marks, it does not bloom cloudy, but marks remain.

x; if a breath is blown upon the marks, it will bloom cloudy, and marks also remain.

[0115] Antifog performance evaluation method; the member to which the tunic was applied is placed under the atmosphere of 100% of 30 \*\* humidity, and time until cloudy weather covers the half of the whole membrane surface is measured. It measures, after settling a sample for 30 minutes into a 5 \*\* refrigerator at this time.

O; time until it blooms cloudy is a thing for 1 minute and 30 seconds or more less than 2

minutes.

O; time until it blooms cloudy is a thing for 1 minute and less than 30 seconds 1 minute or more.

\*\*; time until it blooms cloudy is a thing for less than 1 minute 30 seconds or more.

x; time until it blooms cloudy is a thing for less than 30 seconds.

[0116]Evaluation [ of appearance ] O; what air bubbles or nebula \*\* are not regarded as at all in a membrane surface.

O; a thing only with the grade which neither air bubbles nor nebula \*\* sees and worries in a membrane surface.

\*\*; what air bubbles and nebula \*\* are regarded as for a while in a membrane surface.

x; what becomes a membrane surface in air bubbles, nebula, and \*\*, and is conspicuous in it.

[0117]After being able to invade the member to which the waterproof evaluation tunic was applied to underwater [ of ordinary temperature ] for 30 seconds and making it attribute, the marks which scratched the tunic surface with the pencil of the pencil hardness 2H after making it dry, a scratch and are observed and evaluated.

O; what a scar is not regarded as at all in a membrane surface.

O; although a scar is not seen in a membrane surface, a hollow is looked at by the tunic immediately after scratching. However, the thing expected to dry no longer.

\*\*; although a scar is not seen in a membrane surface, a hollow is looked at by the tunic immediately after scratching. That in which the hollow of a tunic is not repaired even if it dries.

x; what a scar is regarded as in a membrane surface.

[0118]After being able to invade the member to which the evaluation tunic of cleaning nature was applied to underwater [ of ordinary temperature ] for 10 minutes and making it attribute, the tunic surface is wiped with the cloth of jersey cotton, and it observes and estimates the wiped marks.

O; what the remainder of the textiles of cloth and a crack are not regarded as at all in a membrane surface.

x; that to which the remainder of the textiles of cloth and a crack are considerably conspicuous in a membrane surface.

[0119]After neglecting the member to which the evaluation tunic of tunic intensity was applied under the atmosphere of 25 \*\* and 40 to 60%RH for 3 hours or more, pencil scratch value measurement of the tunic side is performed, and the result estimates tunic intensity. The valuation method was performed by the method as indicated to the pencil scratch value measurement specified to JIS K 5400.

[0120]The zirconia mean particle diameter in the mean-particle-diameter measurement aforementioned heating zirconia solution of a zirconia particle is measured by dynamic light scattering photometer DLS-600 (made by Otsuka Electronics), and it asks for it. This calculated value serves as mean particle diameter of the zirconia in a coating composition.

[0121]The discoloration degree of the member surface where the evaluation tunic by color difference ( $\Delta E$ ) measurement was applied is measured as color difference ( $\Delta E$ ) of a member surface by sigma80 Color Measuring System (made by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.). The rule of thumb of evaluation by  $\Delta E$ .

O; $\Delta E < 1$ ; the level of the tunic discoloration without discoloration.

O; $1 \leq \Delta E < 2$ ; the level of the tunic discoloration which is not practically worried although it turns out that it discolored for a while in comparison with the member by which the tunic is not painted.

\*\*; $2 \leq \Delta E < 3$ ; the level of the tunic discoloration which discoloration worries for a while.

x;  $3 \leq \Delta E$ ; level of the tunic discoloration in which discoloration is quite remarkable.

[0122]After coating fluid creation, as there is little change by time, it is good, and when the viscosity range also uses a curtain coating machine, 0.1 – 1 Pa·s is the more nearly optimal [ the viscosity of the evaluation coating fluid of the viscosity on the 2nd ]. The rule of thumb of evaluation according to the measurement of viscosity on the 2nd after coating fluid creation.

Viscosity is a B type viscometer (it form-BL(s) and). Tokyo Keiki Make -- measurement; -- after 0.1 Pa·s  $\leq$  creation -- coating fluid viscosity  $< 0.5$  Pa·s; on the 2nd -- after viscosity \*\*; $0.5$  Pa·s  $\leq$  creation sufficient as coating fluid -- coating fluid viscosity  $< 1$  Pa·s; on the 2nd, although

preservability is not enough as coating fluid, Viscosity  $\times$  which can be enough used for a curtain coating machine; Day [ of 1 Pa-s  $\leq$  creation backward / 2nd ] coating fluid viscosity; viscosity insufficient as coating fluid [0123] It may be hard to escape, once a bubble's entering into this coating fluid easily or going into it, when coating by feeding the evaluation coating fluid of the defoaming performance of a coating fluid bashful bubble into a coating machine for mass production like a curtain coating machine. In this case, since the exterior evil in which a bubble remains in a tunic after coating may arise, even when this coating fluid is used, a thing with the defoaming operation to which a bubble disappears easily is needed.

80 ml of rule-of-thumb coating fluid of a defoaming operation is put into a 100-ml beaker, 3 cm in length and the stirring child of the 3-mm class in width are put in further, and it stirs for 5 minutes with 1500 times of rotational speeds in 1 minute with the multiple-string type magnetic stirrer F-600 type (product made from incorporated company micro). A bubble is seen whether have fallen out from liquid after stirring.

; The state where the bubble is not contained at all after stirring.

\*\*; the state from which it escapes altogether within 10 seconds although the bubble is contained after stirring.

x; State from which a bubble does not escape even if a bubble enters after stirring and 30 minute passes.

[0124] Also in the case of stainless steel piping, when coating the probabilistic assessment coating fluid of the piping corrosion by coating fluid with a coating machine etc., the metal part which piping and others contact may be corroded. Therefore, a problem may arise in the endurance of the machinery to be used. Then, 80 ml of coating fluid is put into a 100-ml beaker, the member (stainless steel SUS316) of the same construction material as stainless steel piping of 5 cm in length and the size of the 2-cm<sup>3</sup>-mm class in thickness is put in there, and it holds for one week. [ in width ] Change of the appearance is seen in one week.

The rule of thumb of the probabilistic assessment of the piping corrosion by coating fluid; there is no change in appearance and the paint by the usual coating machine is possible.

x; since change is looked at by appearance, the paint by the usual coating machine is impossible.

[0125] Adhesive evaluation by the squares tape method (humidity test)

After could invade for 16 hours, having made it attribute into ordinary temperature water, after being able to invade the member to which the tunic was applied for 3 hours and making it attribute into 60 \*\* warm water, and drying enough, the examination which looks at the adhesion to the member of a tunic by the squares tape method was done. The valuation method was performed by the method as indicated by the squares tape method for seeing the adhesion of paint General Test Procedures specified to JIS K 5400 which is an examination.

O; what the part which separated in the membrane surface is not regarded as at all.

O; the parts which separated in the membrane surface are less than ten things among 100 pieces.

\*\*; the parts which separated in the membrane surface are ten pieces - 20 things among 100 pieces.

x; the parts which separated in the membrane surface are 21 or more things among 100 pieces.

[0126]

[Example 1] Jill Kozol ZN (made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo); after adding 98.5 g and the water 147.3g and stirring for 5 minutes, ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g is mixed, and it stirs until the solution is set to pH 3.0. Then, the solution and ion-exchange resin are divided by a decantation, and it is made to react for 5 hours, moving to the glass bottle which sealed the divided solution, and stirring the moved solution using a magnetic stirrer within 95 \*\* oven (DK-400, Yamato Scientific make). And it settles for one month at ordinary temperature (25 \*\*). (A1 liquid is called henceforth.) -- and ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);20g is again mixed in this solution, it stirs until that solution is set to pH 4.0, and that solution and ion-exchange resin are divided by a decantation, and are settled at ordinary temperature (25 \*\*) for 1 hour. (A2 liquid is called henceforth.) On the other hand, water;90g is added to PVA-105(average degree of polymerization : 500, full saponification type; saponification value : 98 to 99%)(made by Kuraray);10g, it stirs under 90 \*\* conditions for 5

hours, and polyvinyl alcohol is dissolved. (C1 liquid is called henceforth.) -- and four solutions, A2 liquid:80g, C1 liquid:100g, water:56g, and ethanol:56g, are mixed, it stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and coating fluid is obtained. This coating fluid was put once on one side of the mirror, it was coated with it by the applicator, and when it heated and dried for 25 minutes at 150 \*\* in oven (DK-400, Yamato Scientific make), the transparent coating film (thickness; 8 micrometers) was obtained.

[0127]

[Example 2] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:75g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0128]

[Example 3] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:70g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0129]

[Example 4] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:65g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0130]

[Example 5] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:60g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0131]

[Example 6] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:85g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0132]

[Example 7] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:90g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0133]

[Example 8] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:95g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0134]

[Example 9] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:100g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0135]

[Example 10] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:105g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0136]

[Example 11] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:110g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0137]

[Example 12] The distance which makes one Aexample 2 liquid is stirred until it mixes ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);20g in A1 liquid and the solution turns into it to pH 3.0, It replaces with the distance which divides the solution and ion-exchange resin by a decantation, and settles them at ordinary temperature (25 \*\*) for 1 hour, It is the same as Example 1 except replacing the place which mixes A2 liquid, C1 liquid, water, and four solutions of ethanol with mixing three solutions, A2 liquid:80g, C1 liquid:100g, and water:112g. [0138]

[Example 13] The distance which makes one Aexample 2 liquid is stirred until it mixes ion-

exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);20g in A1 liquid and the solution turns into it to pH 3.5, It replaces with the distance which divides the solution and ion-exchange resin by a decantation, and settles them at ordinary temperature (25 \*\*) for 1 hour, It is the same as Example 1 except replacing the place which mixes one Aexample 2 liquid, C1 liquid, water, and four solutions of ethanol with mixing three solutions, A2 liquid:80g, C1 liquid:100g, and water:112g.

[0139]

[Example 14] The distance which makes one Aexample 2 liquid is stirred until it mixes ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);20g in A1 liquid and the solution turns into it to pH 2.5, It replaces with the distance which divides the solution and ion-exchange resin by a decantation, and settles them at ordinary temperature (25 \*\*) for 1 hour, It is the same as Example 1 except replacing the place which mixes A2 liquid, C1 liquid, water, and four solutions of ethanol with mixing three solutions, A2 liquid:80g, C1 liquid:100g, and water:112g. [0140]

[Example 15] After adding Jill Kozol ZN(made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo);98.5g, and the water 147.3g and stirring the distance which makes one Aexample 1 liquid for 5 minutes, After stirring until it mixes ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g and the solution is set to pH 3.0, Divide the solution and ion-exchange resin by a decantation, and it moves to the glass bottle which sealed the divided solution, It is the same as Example 1 except replacing with the distance which adds 0.13g of ammonia solutions 3% in the place made to react for 5 hours stirring the moved solution using a magnetic stirrer within 95 \*\* oven (DK-400, Yamato Scientific make). [0141]

[Example 16] After adding Jill Kozol ZN(made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo);98.5g, and the water 147.3g and stirring the distance which makes one Aexample 1 liquid for 5 minutes, After stirring until it mixes ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g and the solution is set to pH 3.0, Divide the solution and ion-exchange resin by a decantation, and it moves to the glass bottle which sealed the divided solution, It is the same as Example 1 except replacing with the distance which adds 0.13g of hydrogen peroxide solution 3% in the place made to react for 5 hours stirring the moved solution using a magnetic stirrer within 95 \*\* oven (DK-400, Yamato Scientific make). [0142]

[Example 17] The 9% zirconium nitrate solution produced by adding Jill Kozol ZN(made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo);98.5g, and the water 147.3g, and stirring the distance which makes one Aexample 1 liquid for 5 minutes : 80 g, nitric acid yttrium (made by Wako Pure Chem): -- 4 g and water: -- ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g being mixed, and what carried out mixed stirring of the nitric acid yttrium solution obtained at 36 g for 5 minutes, After stirring until the solution is set to pH 3.0, the solution and ion-exchange resin are divided by a decantation, While moving to the glass bottle which sealed the divided solution and stirring the moved solution using a magnetic stirrer within 95 \*\* oven (DK-400, Yamato Scientific make), it replaces with the distance made to react for 5 hours, The place which mixes A2 liquid, C1 liquid, water, and four solutions of ethanol and where a transparent coating film (thickness; 8 micrometers) is obtained, A2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except replacing with a transparent coating film (thickness; 12 micrometers) being obtained by mixing four solutions (100 g, water:28g, and ethanol:28g) [0143]

[Example 18] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- in the distance which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g). Zirconyl acetate (made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo); it is the same as Example 1 except having added 80 g and the water 145g and having added the distance which adds 1g of solutions (B1 liquid is called henceforth.) which were stirred for 5 minutes and prepared. [0144]

[Example 19] Jill Kozol ZN (made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo); after adding 98.5 g and the water 147.3g and stirring for 5 minutes, ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g is mixed, and it stirs until the solution is set to pH 3.0. Then, the solution and ion-exchange resin are divided by a decantation, and it is made to react for 5 hours, moving to the glass bottle which sealed the divided solution, and stirring the moved solution using a magnetic stirrer within 95 \*\* oven (DK-400, Yamato Scientific make). And it settles for one month at ordinary temperature (25 \*\*), and A1 liquid is prepared. Zirconyl acetate (made by Daiichi Kigenso Kagaku

Kogyo); 80 g and the water 145g are added, it stirs for 5 minutes, and B1 liquid is prepared. Next, A1 liquid:100g and B1 liquid: Mix 8 g and stir for 5 minutes. And ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);20g is mixed in this solution, it stirs until that solution is set to pH 4.0, and that solution and ion-exchange resin are divided by a decantation, and are settled at ordinary temperature (25 \*\*) for 1 hour. (AB1 liquid is called henceforth.) On the other hand, water;90g is added to PVA-105(average degree of polymerization : 500, full saponification type; saponification value : 98 to 99%)(made by Kuraray);10g, it stirs under 90 \*\* conditions for 5 hours, polyvinyl alcohol is dissolved, and C1 liquid is prepared. And AB1 liquid:80g, C1 liquid:100g, B1 liquid:1g, water:56g, ethanol: Five 56-g solutions were mixed, it stirred at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and coating fluid was obtained. This coating fluid was put once on one side of the mirror, it was coated with it by the applicator, and when it heated and dried for 25 minutes at 150 \*\* in oven (DK-400, Yamato Scientific make), the transparent coating film (thickness; 8 micrometers) was obtained.

[0145]

[Example 20] After adding Jill Kozol ZN(made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo);98.5g, and the water 147.3g and stirring the distance which makes one Aexample 1 liquid for 5 minutes, After stirring until it mixes ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g and the solution is set to pH 3.0, Divide the solution and ion-exchange resin by a decantation, and it moves to the glass bottle which sealed the divided solution, It is the same as Example 1 except replacing with the distance made to react for 10 hours, stirring the moved solution using a magnetic stirrer within 95 \*\* oven (DK-400, Yamato Scientific make).

[0146]

[Example 21] After adding Jill Kozol ZN(made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo);98.5g, and the water 147.3g and stirring the distance which makes one Aexample 1 liquid for 5 minutes, After stirring until it mixes ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g and the solution is set to pH 3.0, Divide the solution and ion-exchange resin by a decantation, and it moves to the glass bottle which sealed the divided solution, It is the same as Example 1 except replacing with the distance made to react for 15 hours, stirring the moved solution using a magnetic stirrer within 95 \*\* oven (DK-400, Yamato Scientific make).

[0147]

[Example 22] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- with A2 liquid being 60 g in the distance which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g). It is the same as Example 1 except having added the distance which mixes snow textile OUP(particle diameter;40-100, chain, Nissan Chemical Industries make)30g of colloidal silica. [0148]

[Example 23] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except having added the distance which mixes 40 g of formaldehyde (made by Wako Pure Chem) to the distance which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g) [0149]

[Example 24] When putting the obtained coating fluid on a mirror once and applying it, after washing the surface of a mirror well beforehand with the 10% solution of the mama lemon (made by Kao) made to become wet with jersey cotton, the work which washes with water after that and washes out mama lemon from a mirror surface is done, and coating fluid is applied to a mirror surface. The other distance is the same as Example 1.

[0150]

[Example 25] When putting the obtained coating fluid on a mirror once and applying it, the surface of a mirror is beforehand polished with the Seria liquid made to become wet with jersey cotton, the work which washes with water after that and washes out Seria from a mirror surface is done, and coating fluid is applied to a mirror surface. Seria liquid is the suspension produced by mixing 100 g to water;900g in MIREKU A (made by Mitsui Mining and Smelting). The other distance is the same as Example 1.

[0151]

[Example 26] When putting the obtained coating fluid on a mirror once and applying it, after washing the surface of a mirror well beforehand in the 10% solution of the sodium hydroxide (made by Wako Pure Chem) which made jersey cotton become wet, the work which washes with water after that and washes out sodium hydroxide from a mirror surface is done, and coating



fluid is applied to a mirror surface. The other distance is the same as Example 1.

[0152]

[Example 27] When putting the obtained coating fluid on a mirror once and applying it, beforehand, corona discharge of the surface of a mirror is carried out with a corona discharge surface treatment device (AG1-021 smooth S form; made by Kasuga Electric Works, Ltd.), and coating fluid is applied to a mirror surface. The other distance is the same as Example 1.

[0153]

[Example 28] Next, an example of this manufacturing method of the mirror concerning this invention is explained. This example is not limited only to a mirror and is not limited to the method by which that manufacturing method is also explained here. Drawing 2 is a mirror manufacturing installation. At least 30 l. of coating fluid of the same presentation as what was created according to Example 19 is prepared. First, a 5-mm-thick mirror is prepared and it places at the end of the conveyor belt (\*\*) to which a member is moved. Next, a roller belt is moved at the speed of a class by 1-m/, and it lets it pass to a pretreatment steam cleaning device (\*\*). Thereby, the steam of nearly 100 temperature is sprayed on a mirror surface, and dirt called the fingerprint of the hand of a mirror surface is degreased. Then, it lets it pass to a pure-water-washing device (\*\*). Here, pure water is sprayed on the surface of the mirror washed by steam cleaning, and the sewage after washing is flushed. It lets it pass to the air knife device for a drainer (\*\*), the moisture which remained in the mirror surface is blown away, and simple desiccation is carried out. Next, it moves to paint distance. Paint is performed by the flow coater (made by Anest Iwata) (\*\*) which is a curtain coating device. This device accumulates said coating fluid in a tank tank, and circulates piping with a Viking pump, from a slit shape long and slender hole, this coating fluid is carried out like a curtain form waterfall, and is dropped, and it is on the substrate about through and this coating fluid at a certain fixed speed at the place under it using the conveyor of exclusive use [ the mirror which is a substrate ] -- fixed -- it puts quantity every. Paint is ended now. Although the quantity at this time to put is based also on the presentation of coating fluid, with the liquid of Example 19, its 15 g per 0.06 m<sup>2</sup> is desirable. Next, it moves to heating / dry distance. With an indirect-fired furnace (\*\*), the solvent in the coating fluid after paint is gradually evaporated on 100 \*\* and the heating conditions for 20 minutes at first. And a tunic is dried on 150 \*\* and the heating conditions for 25 minutes at a heated work furnace (\*\*). Next, it moves to post-processing steam cleaning distance. It is a distance aiming at leading the member which came out from the heated work furnace to a post-processing steamy spraying device (\*\*), spraying the steam of nearly 100 temperature on the tunic on a member like a pretreatment steam cleaning device (\*\*), and swelling a tunic. It becomes easy to reveal the antifog performance of a tunic by passing through this distance. And an antifog mirror is completed through a cooling water system and an air knife device like pretreatment. Although not restricted to the curtain coating method of this example as a method of applying, there is the strong point in which this method can fix film thickness mostly, and can paint it also in a single plate like the large sized mirror of 1-m two classes, and it can moreover produce in large quantities in a short time.

[0154]

[Example 29] It is the same as Example 19 except replacing with natural neglect and the last for 20 minutes at 150 \*\* at the heating distance of the one quart 2 bake method of heating until a tunic becomes ordinary temperature after heating for 10 minutes at 150 \*\* to the distance of heating and desiccation for 25 minutes in oven (DK-400, Yamato Scientific make) at 150 \*\*.

[0155]

[Example 30] So that a far-infrared lamp may be put in 150 \*\* from the reverse side of a mirror to the distance of heating and desiccation for 25 minutes and the skin temperature of a tunic may be 150 \*\* in oven (DK-400, Yamato Scientific make), It is the same as Example 19 except guessing for 5 minutes, measuring with a radiation thermometer (IT-530S; made by Horiba).

[0156]

[Example 31] What added the flood distance which puts 0.06-m the mirror two (200\*300) created like Example 19 for 10 minutes in the 40-l. bucket into which water was put a lot.

[0157]

[Example 32] What added the distance which applies the steam of nearly [ 0.06 m the mirror two (200\*300) created like Example 19 was made to generate with a steam generator (boiler) ] 100 temperature for 20 seconds.

[0158]

[Comparative example 1] 40(made by col coat company); 0.3 g of ethyl silicate, and 6040(made by Toray Industries Dow Corning); 0.46 g of silane coupling agents SH, 2 N-HCl;0.01g, aluminum isopropoxide; 0.05 g, 35%HCl;0.04g, the water 0.09g, ethanol; 0.40 g, N,N-dimethylbenzylamine; In the solution which added 0.01 g and was produced by stirring for 10 minutes at 25 \*\*, 25% polyacrylic acid solution (number average molecular weight: 130,000);20.04g, Methanol; the solution produced by mixing 178.60 g was added, it stirred for 2 minutes at 25 \*\*, and transparent coating fluid was obtained. This coating fluid was put once on one side of the mirror, it was coated with it by the applicator, and when it heated and dried for 25 minutes at 150 \*\* in oven (DK-400, Yamato Scientific make), the transparent coating film (thickness; 8 micrometers) was obtained.

[0159]

[Comparative example 2] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:115g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0160]

[Comparative example 3] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except setting A2 liquid:80g to A2 liquid:55g in the place which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g), stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and obtains coating fluid.

[0161]

[Comparative example 4] Jill Kozol ZN (made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo); after adding 98.5 g and the water 147.3g and stirring for 5 minutes, ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g is mixed, and it stirs until the solution is set to pH 3.0. Then, the solution and ion-exchange resin are divided by a decantation, and it is made to react for 5 hours, moving to the glass bottle which sealed the divided solution, and stirring the moved solution using a magnetic stirrer within 95 \*\* oven (DK-400, Yamato Scientific make). And it settles at ordinary temperature (25 \*\*) for 24 hours, and A1 liquid is prepared. And ion-exchange resin WA-20 (made by Mitsubishi Kasei);20g is again mixed in this solution, it stirs until that solution is set to pH 4.0, and that solution and ion-exchange resin are divided by a decantation, it settles at ordinary temperature (25 \*\*) for 1 hour, and A2 liquid is prepared. On the other hand, water;90g is added to PVA-105(average degree of polymerization : 500, full saponification type; saponification value : 98 to 99%)(made by Kuraray);10g, it stirs under 90 \*\* conditions for 5 hours, and polyvinyl alcohol is dissolved. (C1 liquid is called henceforth.) -- and four solutions (A2 liquid:80g, C1 liquid:100g, and water:112g) are mixed, it stirs at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, and coating fluid is obtained. This coating fluid was put once on one side of the mirror, it was coated with it by the applicator, and when it heated and dried for 25 minutes at 150 \*\* in oven (DK-400, Yamato Scientific make), the transparent coating film (thickness; 8 micrometers) was obtained.

[0162]

[Comparative example 5] When creating A1 liquid, Jill Kozol ZN (made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo) is replaced with an acid chloride-ized zirconium (made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo), A coating film is obtained with the same preparing method as Example 1 except having replaced the place which mixes A2 liquid, C1 liquid, water, and four solutions of ethanol with mixing four solutions, A2 liquid:60g, C1 liquid:100g, water:56g, and ethanol:56g.

[0163]

[Comparative example 6] When creating C1 liquid, water;90g is added to PVA-105(average degree of polymerization : 500, full saponification type; saponification value : 98 to 99%)(made by Kuraray);10g, The solution which stirred under 90 \*\* conditions for 5 hours, made dissolve polyvinyl alcohol, and was obtained, 40 g of polyacrylic acid 25wt% solution (number average

molecular weight; 300,000; made by Wako Pure Chem) -- water; -- 60 g is added and a coating film is obtained with the same preparing method as Example 1 except replacing with the solution produced by stirring for 0.5 hour at ordinary temperature.

[0164]

[Comparative example 7] When creating C1 liquid, as polyvinyl alcohol PVA-105 (average degree of polymerization: 500, partial saponification type; saponification value:98-99%) (made by Kuraray), A coating film is obtained with the same preparing method as Example 1 except replacing with PVA-205 (average degree of polymerization : 500, a full saponification type; saponification value : 86.5 to 89.5%) (made by Kuraray).

[0165]

[Comparative example 8] It stirs until it mixes ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);20g in A1 liquid and the solution turns into it to pH 2.0, when making A2 liquid, It is the same as Example 1 except replacing the place which mixes dividing the solution and ion-exchange resin by a decantation, and settling them at ordinary temperature (25 \*\*) for 1 hour, A2 liquid and C1 liquid, water, and four solutions of ethanol with mixing three solutions, A2 liquid:80g, C1 liquid:100g, and water:112g. [0166]

[Comparative example 9] When making A1 liquid and A2 liquid, after adding Jill Kozol ZN(made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo);98.5g, and the water 147.3g and stirring for 5 minutes, After stirring until it mixes ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g and the solution is set to pH 4.0, it is the same as Example 1 except dividing the solution and ion-exchange resin by a decantation, and using the divided solution as A2 liquid.

[0167]

[Comparative example 10] When making A1 liquid, after adding Jill Kozol ZN(made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo);98.5g, and the water 147.3g and stirring for 5 minutes, After stirring until it mixes ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g and the solution is set to pH 3.0, Divide the solution and ion-exchange resin by a decantation, and it moves to the glass bottle which sealed the divided solution, It is the same as Example 1 in the place made to react for 5 hours stirring the moved solution using a magnetic stirrer within 95 \*\* oven (DK-400, Yamato Scientific make) except adding 0.13g of sodium hydroxide 3%. [0168]

[Comparative example 11] The place which mixes A2 liquid, C1 liquid, water, and four solutions of ethanol, A2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- the same as Example 1 except replacing with mixing four solutions (100 g, water:28g, and ethanol:28g), stirring at ordinary temperature (25 \*\*) for 30 minutes, coating fluid being obtained, and a transparent coating film (thickness; 12 micrometers) being obtained with the liquid [0169]

[Comparative example 12] After adding Jill Kozol ZN(made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo);98.5g, and the water 147.3g and stirring the distance which makes one Aexample 1 liquid for 5 minutes, After stirring until it mixes ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g and the solution is set to pH 3.0, It is the same as Example 1 except replacing with making it react for 2 hours, dividing the solution and ion-exchange resin by a decantation, moving to the glass bottle which sealed the divided solution, and stirring the moved solution using a magnetic stirrer within 95 \*\* oven (DK-400, Yamato Scientific make).

[0170]

[Comparative example 13] After adding Jill Kozol ZN(made by Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo);98.5g, and the water 147.3g and stirring the distance which makes one Aexample 1 liquid for 5 minutes, After stirring until it mixes ion-exchange resin WA-20(made by Mitsubishi Kasei);60g and the solution is set to pH 3.0, It is the same as Example 1 to making it react for 20 hours except a frog, dividing the solution and ion-exchange resin by a decantation, moving to the glass bottle which sealed the divided solution, and stirring the moved solution using a magnetic stirrer within 95 \*\* oven (DK-400, Yamato Scientific make).

[0171]

[Comparative example 14] one Aexample 2 liquid: -- 80 g and C1 liquid: -- with A2 liquid being 60 g in the distance which mixes four solutions (100 g, water:56g, and ethanol:56g). It is the same as Example 1 except having added the distance which mixes alumina sol 520 (particle diameter; made by 10-20-nm, stick - grain, and Nissan Chemical Industries) 30g. [0172]

[Comparative example 15] So that a far-infrared lamp may be put in 150 \*\* from the table (painted surface) of a mirror to the distance of heating and desiccation for 25 minutes and the skin temperature of a tunic may be 150 \*\* in oven (DK-400, Yamato Scientific make), It is the same as Example 19 except guessing for 5 minutes, measuring with a radiation thermometer (IT-530S; made by Horiba).

[0173]

[Comparative example 16] So that an electrical heater may be put in 150 \*\* from the reverse side of a mirror to the distance of heating and desiccation for 25 minutes and the skin temperature of a tunic may be 150 \*\* in oven (DK-400, Yamato Scientific make), It is the same as Example 19 except guessing for 5 minutes, measuring with a radiation thermometer (IT-530S; made by Horiba).

[0174]The color difference ( $\Delta E$ ) measurement evaluation and the alkali-proof quality assessment of Examples 1-32 and the comparative examples 1-16 are shown in Table 1.

[0175]

[Table 1]

	[a] / [b 1]	コーティング液の pH	色差 ( $\Delta E$ ) 測定による評価	耐アルカリ性能評価方法 1	耐アルカリ性能評価方法 2
実施例 1	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 2	0.27	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 3	0.25	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 4	0.23	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 5	0.21	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 6	0.30	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 7	0.32	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 8	0.34	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 9	0.36	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 10	0.37	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 11	0.39	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 12	0.29	3	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 13	0.29	3.5	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 14	0.29	2.5	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 15	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 16	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 17	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 18	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 19	0.29	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 20	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 21	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 22	0.29	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 23	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
実施例 24	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 25	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 26	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 27	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 29	0.29	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 30	0.29	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 31	0.29	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
実施例 32	0.29	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 1	-	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 2	0.41	4	$\times$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 3	0.20	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 4	0.29	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 5	0.29	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 6	-	4	$\bigcirc$	$\Delta$	$\Delta$
比較例 7	0.33	4	$\times$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 8	0.29	2	$\times$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 9	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 10	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 11	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 12	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 13	0.29	4	$\Delta$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 14	0.29	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 15	0.29	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$
比較例 16	0.29	4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\Delta$

[0176]Table 1 showed that could lower the color difference ( $\Delta E$ ) of a tunic by making the pH

of coating fluid or more into 2.5, or using the one quart 2 bake method as addition of an inorganic oxide like colloidal silica, and other heating / dry methods, and prevention of discoloration was attained. In addition, addition of formaldehyde showed that the alkali-proof performance of a tunic also improved.

[0177]The acid-proof quality assessment of Examples 1-32 and the comparative examples 1-16, an antifog quality assessment, evaluation of appearance, waterproof evaluation, and evaluation of cleaning nature are shown in Table 2.

[0178]

[Table 2]

	耐酸性能評価	防曇性能評価	外観の評価	耐水性の評価	清掃性の評価
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○	○
実施例 11	○	○	○	○	○
実施例 12	○	○	○	○	○
実施例 13	○	○	○	○	○
実施例 14	○	○	○	○	○
実施例 15	○	○	○	○	○
実施例 16	○	○	○	○	○
実施例 17	○	○	○	○	○
実施例 18	○	○	○	○	○
実施例 19	○	○	○	○	○
実施例 20	○	○	○	○	○
実施例 21	○	○	○	○	○
実施例 22	○	○	○	○	○
実施例 23	○	△	○	○	○
実施例 24	○	○	○	○	○
実施例 25	○	○	○	○	○
実施例 26	○	○	○	○	○
実施例 27	○	○	○	○	○
実施例 29	○	○	○	○	○
実施例 30	○	○	○	○	○
実施例 31	○	○	○	○	○
実施例 32	○	○	○	○	○
比較例 1	○	△	×	△	△
比較例 2	○	○	○	○	×
比較例 3	○	△	○	△	×
比較例 4	○	○	○	○	○
比較例 5	○	○	○	○	○
比較例 6	○	○	○	△	×
比較例 7	○	○	△	○	○
比較例 8	○	○	△	○	○
比較例 9	○	○	△	○	○
比較例 10	○	○	○	○	○
比較例 11	○	○	△	○	○
比較例 12	○	○	△	○	○
比較例 13	○	○	△	○	○
比較例 14	○	○	○	○	○
比較例 15	○	○	○	×	×
比較例 16	○	○	○	○	×

[0179]From Table 2, adding a catalyst and a yttrium salt to said constituent and by performing flood operation of this tunic after tunic creation showed that antifog performance improved. It turned out that the appearance of a tunic improves by substrate washing of Seria content liquid etc. In addition, the value of [a]/[b1] showed that the cleaning nature and appearance of a tunic differed from each other, and the value of [a]/[b1] had an optimal condition as a tunic. [ of said constituent ]

[0180]Evaluation of the tunic intensity of Examples 1-32 and the comparative examples 1-16, the defoaming quality assessment of a coating fluid bashful bubble, the probabilistic assessment of the piping corrosion by coating fluid, evaluation of day [ of coating fluid creation / 2nd ] viscosity, and the adhesive evaluation by the squares tape method are shown in Table 3.

[0181]

[Table 3]

	被覆強度の評価	コーティング液内気泡の消泡性能の評価	コーティング液による配管腐食の可能性評価	コーティング液作成後2日目の粘度の評価	養生日デープ法による付着性の評価 (耐湿性試験)	ジルコニア粒子の平均粒子径 (nm)
実施例 1	4H	○	○	△	○	4
実施例 2	4H	○	○	△	○	4
実施例 3	4H	○	○	△	○	4
実施例 4	3H	○	○	△	○	4
実施例 5	2H	○	○	△	○	4
実施例 6	4H	○	○	△	○	4
実施例 7	4H	○	○	△	○	4
実施例 8	3H	○	○	△	○	4
実施例 9	3H	○	○	△	○	4
実施例 10	2H	○	○	△	○	4
実施例 11	2H	○	○	△	○	4
実施例 12	4H	×	○	○	×	4
実施例 13	3H	×	○	△	△	4
実施例 14	4H	×	○	○	×	4
実施例 15	4H	○	○	△	○	4
実施例 16	4H	○	○	△	○	4
実施例 17	4H	○	○	×	○	4
実施例 18	4H	×	○	○	○	4
実施例 19	4H	○	○	○	○	4
実施例 20	4H	○	○	△	○	0.5
実施例 21	4H	○	○	△	○	1
実施例 22	4H	○	○	△	○	4
実施例 23	4H	○	○	△	○	4
実施例 24	4H	○	○	△	○	4
実施例 25	4H	○	○	△	○	4
実施例 26	4H	○	○	△	○	4
実施例 27	4H	○	○	△	○	4
実施例 29	4H	○	○	○	○	4
実施例 30	4H	○	○	○	○	4
実施例 31	4H	○	○	○	○	4
実施例 32	4H	○	○	○	○	4
比較例 1	3H	×	○	○	○	-
比較例 2	H	○	○	△	×	4
比較例 3	H	○	○	△	△	4
比較例 4	4H	×	○	△	△	4
比較例 5	4H	○	×	○	○	4
比較例 6	H	○	○	○	×	4
比較例 7	3H	○	○	○	△	4
比較例 8	2H	×	○	○	×	4
比較例 9	2H	○	○	×	○	4
比較例 10	4H	○	○	△	○	4
比較例 11	2H	○	○	×	○	4
比較例 12	3H	○	○	×	○	0.2
比較例 13	3H	○	○	△	○	47
比較例 14	4H	○	○	△	○	4
比較例 15	3H	○	○	○	○	4
比較例 16	3H	○	○	○	○	4

[0182] From Table 3, the value of  $[a]/[b1]$  showed that tunic intensity differed and the value of  $[a]/[b1]$  had an optimal condition as a tunic. [ of said constituent ] Although the addition of an organic solvent like ethanol was indispensable to the defoaming operation of coating fluid, it turned out that viscosity rises depending on the addition and the stability of liquid viscosity is lost. Therefore, it turned out that the addition to this constituent and zirconium compound by an oxyacetic acid zirconium is an effective method as the measure. It turned out also to the adhesion to the substrate of a tunic that substrate washing with Seria content liquid etc., and a corona discharge surface treatment and regulation of the pH of said coating fluid are respectively effective.

[0183]

[Effect of the Invention] By preparing an absorptivity coating composition by the above methods, carrying out coating of it to a substrate, and creating a coating film, alkali-proof performance and acid resistance are high, and good composite materials, such as antifog performance, drip nature, appearance, can be created.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original



precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The lineblock diagram of the moisture absorption film manufacturing installation to the mirror by a flow coater

[Description of Notations]

1: Conveyor belt

2: Pretreatment steam cleaning device

3: Pure-water-washing device

4: An air knife device for a drainer

5: Flow coater

6: Indirect-fired furnace

7: Heated work furnace

8: Post-processing steamy spraying device

A: Mirror

B: A mirror or the advance method of a member

[Translation done.]

### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

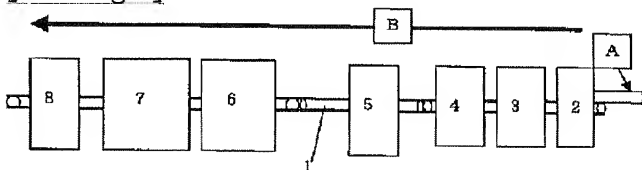
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]